

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6225190号  
(P6225190)

(45) 発行日 平成29年11月1日 (2017. 11. 1)

(24) 登録日 平成29年10月13日 (2017. 10. 13)

(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 6 (全 16 頁)

|               |                               |           |                           |
|---------------|-------------------------------|-----------|---------------------------|
| (21) 出願番号     | 特願2015-532393 (P2015-532393)  | (73) 特許権者 | 515266223                 |
| (86) (22) 出願日 | 平成25年9月18日 (2013. 9. 18)      |           | コベストロ、ドイチュラント、アクチエン       |
| (65) 公表番号     | 特表2015-530395 (P2015-530395A) |           | ゲゼルシャフト                   |
| (43) 公表日      | 平成27年10月15日 (2015. 10. 15)    |           | COVESTRO DEUTSCHLAN       |
| (86) 国際出願番号   | PCT/EP2013/069347             |           | D AG                      |
| (87) 国際公開番号   | W02014/044699                 |           | ドイツ連邦共和国 5 1 3 7 3 レーバークー |
| (87) 国際公開日    | 平成26年3月27日 (2014. 3. 27)      |           | ゼン、カイザービルヘルム アレー、6        |
| 審査請求日         | 平成28年8月23日 (2016. 8. 23)      |           | O                         |
| (31) 優先権主張番号  | 12185575.3                    | (74) 代理人  | 100114188                 |
| (32) 優先日      | 平成24年9月24日 (2012. 9. 24)      |           | 弁理士 小野 誠                  |
| (33) 優先権主張国   | 欧州特許庁 (EP)                    | (74) 代理人  | 100119253                 |
|               |                               |           | 弁理士 金山 賢教                 |
|               |                               | (74) 代理人  | 100124855                 |
|               |                               |           | 弁理士 坪倉 道明                 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアミン懸濁液をホスゲン化することによりジイソシアネートを生成する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ナフタレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、テトラレンジイソシアネート、*o*-トリレンジイソシアネートおよびジュレンジイソシアネートからなる群から選択されるジイソシアネートを調製するためのプロセスであって、下記のステップ：

( i ) 不活性溶媒中における対応するジアミンであって、動力混合装置を利用して前記溶媒中に分散する前記ジアミンの懸濁液の生成と、

( i i ) それぞれのジイソシアネートを得るための、前記不活性溶媒中に懸濁された前記ジアミンのホスゲン化と

を含み、

ステップ ( i ) における前記動力混合装置が、分散ディスクおよび回転子・固定子システムからなる群から選択され、および

ステップ ( i i ) において必要とされるホスゲンが、前記ジアミンの添加前に、少なくとも部分的に、 $-40$  から  $+10$  までの温度および  $1.0$  バールから  $20$  バールまでの絶対圧力で最初に不活性溶媒に入れられ、および前記ホスゲン化が、前記懸濁液の生成後に、 $1.0$  バールから  $20$  バールまでの絶対圧力で、前記温度を  $0$  から  $350$  までの範囲内の値に増大させることによって完了する

ことを特徴とする、プロセス。

【請求項 2】

前記回転子・固定子システムが、コロイドミル、歯付き分散マシンおよび三本ロールミ

ルからなる群から選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

ステップ ( i ) における前記溶媒へのジアミンの分散が、ステップ ( i ) において取得される懸濁されたジアミンの体積に基づく平均粒径  $D(0.50)$  が  $140\text{ }\mu\text{m}$  以下であり、すべての懸濁されたジアミン粒子の  $1.0$  体積% 以下が、すべてのジアミン粒子の総体積に基づき、 $1500\text{ }\mu\text{m}$  より大きい、体積に基づく平均粒径を有するような手法で行われる、請求項 1 または 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

ステップ ( i ) が、 $0$  から  $150$  までの温度および  $1.0$  バールから  $20$  バールまでの絶対圧力で行われる、請求項 1 から 3 のいずれかに記載のプロセス。

10

【請求項 5】

ステップ ( i i ) が、 $0$  から  $350$  までの温度および  $1.0$  バールから  $5.0$  バールまでの絶対圧力で行われる、請求項 1 から 4 のいずれかに記載のプロセス。

【請求項 6】

前記ジイソシアネートが、ナフタレンジイソシアネートである、請求項 1 から 5 のいずれかに記載のプロセス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、対応するジアミンをホスゲンと不活性溶媒中で反応させることにより、有機ジイソシアネートを調製するためのプロセスに関する。使用されるジアミンは、 $1,5$ -ナフタレンジアミン、テトラリンジアミン、 $1,4$ -フェニレンジアミン、ジュレンジアミンおよび  $o$ -トリジンジアミンからなる群からの高融点ジアミンである。本発明によれば、不活性溶媒中のジアミンの懸濁液は、分散ディスクおよび回転子・固定子システムの中から選択される動力混合装置を使用することによって生成され、取得された懸濁液はホスゲン化される。

20

【背景技術】

【0002】

ジイソシアネートは大量に生成され、主としてポリウレタンの生成のための出発材料としての働きをする。それらは通常、対応するジアミンを、ホスゲンと反応させることによって調製される。第一級有機アミンとホスゲンとの反応による有機イソシアネートの連続的調製は、何度も記述されてきており、工業規模で行われる（例えば、Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Online ISBN: 9783527306732, DOI: 10.1002/14356007.a14\_611, p. 63ff (2012) を参照）。

30

【0003】

概して、ホスゲン化は、二段階または多段階プロセスで行われる。ホスゲン化の第一段階において、アミンをホスゲンと反応させて、塩化カルバモイルおよび塩化水素を形成し、併発反応で反応させて、アミン塩酸塩を形成し、これは、その反応混合物への低い溶解度により、概して固体として沈殿する。次いで、アミン塩酸塩を、さらなるホスゲンと反応させて、最初に塩化カルバモイルを形成する。塩化カルバモイルは、最後に、 $\text{HCl}$  の排除により、対応するイソシアネートに変換される。アミンとホスゲンとの間の反応は、非常に速く、発熱性であり、低温でも進む。収量を減少させるさらなる反応、例えば、イソシアネートおよびアミンからの尿素の形成が、それと並行して進む。したがって、副産物および固体形成を最小化するために、アミンおよびホスゲンは、迅速に混合されなくてはならず、有機溶媒と混和してであってもよく、反応は逆混合がほとんどないように行われなくてはならない。

40

【0004】

アミンおよびホスゲンを混合することを目的とした種々の混合装置が、文献において記

50

述されている。公知の混合装置は、特に、環状スリットノズル（ドイツ特許出願公開第 1 7 9 2 6 6 0 号明細書）、環状ホールノズル（ドイツ特許第 3 7 4 4 0 0 1 号明細書）、積層ノズル（欧州特許出願公開第 0 0 6 5 7 2 7 号明細書）、ファン・ジェット・ノズル（ドイツ特許出願公開第 2 9 5 0 2 1 6 号明細書）、アングル・ジェット・ノズル（旧東ドイツ専用特許第 3 0 0 . 1 6 8 号明細書）、三流体ノズル（旧東ドイツ特許第 1 3 2 3 4 0 号明細書）、向流式混合チャンバ（ドイツ特許出願公告第 1 1 4 6 8 7 2 号明細書）、積層ノズル（フランス追加特許第 6 9 4 2 8 号明細書）およびベンチュリ混合ノズル（ドイツ特許出願公告第 1 1 7 5 6 6 6 号明細書）等のノズルを包含する。インラインミキサー（米国特許出願公開第 3 3 2 1 2 8 3 号明細書）、遠心もしくは反応混合ポンプ（欧州特許出願公開第 0 2 9 1 8 1 9 号明細書）、管型反応器（米国特許出願公開第 3 2 2 6 4 1 0 号明細書）または微細構造ミキサー（欧州特許出願公開第 0 9 2 8 7 8 5 号明細書）も公知である。カナダ特許第 8 3 2 4 3 2 号明細書は、混合のための音波の使用について記述している。

10

#### 【 0 0 0 5 】

クロロベンゼンまたは *o* - ジクロロベンゼンは、通常、工業的実践において行われるプロセスで溶媒として用いられる。これらの溶媒は、とりわけ、不活性であり、良好な溶媒能力を有し、過剰なホスゲンを回収し、それを形成された塩化水素から分離するために高度に適切であることから、有用であることが分かっている。しかしながら、反応条件下で不活性な他の溶媒を使用することも可能である。

#### 【 0 0 0 6 】

20

概して、これら以外の溶媒を使用する必要はない。しかしながら、反応させるアミンがこれらの溶媒に難溶性である場合には、困難が発生する。

#### 【 0 0 0 7 】

難溶性アミンをホスゲン化するための 1 つの可能性は、アミンを固体形態で直接または溶媒中の懸濁液としてホスゲン溶液と混合し、それらをこの手法で反応させることである。この方法は、さらなるアミン分子を溶液中に移動させるイソシアネートを形成するための溶解したアミン分子と、徐々に溶解するアミン粒子との反応に基づく。しかしながら、先行技術の方法による分散の生成中には、ホスゲン化することが困難な、粗い、おそらく凝集した粒子が、形成され得る。これらの粒子は、反応のさらなる経過において完全に反応し得ず、これが、収量および選択性の減少だけでなく、閉塞および堆積にもつながり得る。

30

#### 【 0 0 0 8 】

ドイツ特許出願公開第 1 9 6 5 1 0 4 1 号明細書は、異なる溶媒がホスゲン溶液およびアミン溶液に使用されるプロセスについて記述している。このプロセスの不利点は、再度使用できるようになる前の溶媒混合物の分離のための追加費用である。

#### 【 0 0 0 9 】

ドイツ特許出願公開第 2 4 0 4 7 7 4 号明細書は、アミンが溶媒の非存在下で対応するアミン塩酸塩に事前に変換される、イソシアネートを調製するためのプロセスについて記述している。この手法で取得されるアミン塩酸塩は、さらなるホスゲン化の前に、 $1\ \mu\text{m}$  から  $100\ \mu\text{m}$  までの平均粒子サイズに粉末化される。次いで、アミン塩酸塩は、 $1\ \text{mol}$  のアミン塩酸塩当たり少なくとも  $2\ \text{mol}$  のホスゲンの比で反応して、イソシアネートを形成する。記述されているプロセスは、アミン塩酸塩とホスゲンとの反応が非常に遅いという不利点を有する。これは、必要とされる反応体積を増大させ、これが、対応する設備の構築のためのコストに影響を及ぼす。加えて、アミン塩酸塩を生成するためには液化した塩化水素が必要であり、これは、塩化水素の圧縮および液化のための費用増大を意味する。特に不利な点は、 $10$  から  $60$  バールまでの超高压を用いなくてはならないことである。さらなる大きな不利点は、二段階で行われなくてはならないことによるプロセスの不経済な性質である。第一段階においてアミン塩酸塩が単離され、ジイソシアネートを形成するためのさらなる反応は第二段階において発生する。

40

#### 【 0 0 1 0 】

50

ドイツ特許第949227号明細書は、アミンとホスゲンとの、液相中、溶媒の存在下での反応による、イソシアネートの連続的調製のための冷熱ホスゲン化プロセスについて記述しており、ここで、不活性溶媒中のアミンの溶液またはスラリーは、冷ホスゲン化において、混合装置内、連続的にかつ外部冷却なしに、液体ホスゲンまたは不活性溶媒中のホスゲンの溶液と激しく攪拌しながら合わせられ、次いで、得られた反応混合物は、熱ホスゲン化に供される。ターボミキサーおよび遠心ポンプ、ならびに機械的可動部を概して有する混合デバイスは、アミンおよびホスゲンの混合のための混合デバイスとして特許請求されている。混合デバイスにおける滞留時間は、数秒から1分までの範囲である。送給流の混合について記述されている。アミン溶液またはアミンスラリーの生成について明示的な情報は記載されていない。

10

## 【0011】

イソシアネートを形成するための反応の完了は、1つ以上の段階で行われ得る。考えられる実施形態の例は、ドイツ特許出願公開第10260082号明細書において記述されている。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0012】

【特許文献1】ドイツ特許出願公開第1792660号明細書

【特許文献2】ドイツ特許第3744001号明細書

【特許文献3】欧州特許出願公開第0065727号明細書

20

【特許文献4】ドイツ特許出願公開第2950216号明細書

【特許文献5】旧東ドイツ専用特許第300.168号明細書

【特許文献6】旧東ドイツ特許第132340号明細書

【特許文献7】ドイツ特許出願公告第1146872号明細書

【特許文献8】フランス追加特許第69428号明細書

【特許文献9】ドイツ特許出願公告第1175666号明細書

【特許文献10】米国特許出願公開第3321283号明細書

【特許文献11】欧州特許出願公開第0291819号明細書

【特許文献12】米国特許出願公開第3226410号明細書

【特許文献13】欧州特許出願公開第0928785号明細書

30

【特許文献14】カナダ特許第832432号明細書

【特許文献15】ドイツ特許出願公開第19651041号明細書

【特許文献16】ドイツ特許出願公開第2404774号明細書

【特許文献17】ドイツ特許第949227号明細書

【特許文献18】ドイツ特許出願公開第10260082号明細書

## 【非特許文献】

## 【0013】

【非特許文献1】Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Online ISBN: 9783527306732, DOI: 10.1002/14356007.a14\_611, p. 63 ff (2012)

40

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

したがって、対応するジアミンとホスゲンとの反応により、1,5-ナフタレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、テトラレンジイソシアネート、o-トリジンジイソシアネートおよびさらにジュレンジイソシアネートからなる群からの高融点有機ジイソシアネートを調製するための改良されたプロセスが必要である。特に、副産物形成の最小化およびそれに関連する収量の最大化が保証されるべきである。

## 【課題を解決するための手段】

50

## 【 0 0 1 5 】

したがって、本発明は、ナフタレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、テトラレンジイソシアネート、*o*-トリレンジイソシアネートおよびジュレンジイソシアネートからなる群から選択されるジイソシアネート（ナフタレンジイソシアネートが好ましい）を調製するためのプロセスであって、下記のステップ：

（*i*）不活性溶媒中における対応するジアミンであって、動力混合装置を利用して溶媒中に分散するジアミンの懸濁液の生成と、

（*ii*）それぞれのジイソシアネートを得るための、不活性溶媒中に懸濁されたジアミンのホスゲン化と

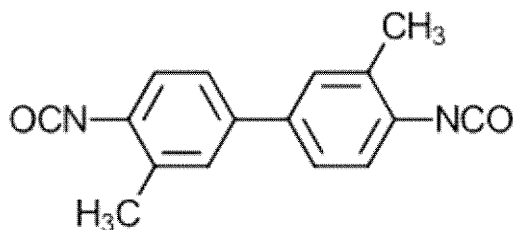
を含み、

ステップ（*i*）における動力混合装置が、分散ディスクおよび回転子・固定子システム、好ましくは回転子・固定子システム、特に好ましくはコロイドミル、歯付き分散マシンおよび三本ロールミルからなる群から選択される、プロセスを提供する。動力混合装置としては歯付き分散マシンが特に好ましい。

## 【 0 0 1 6 】

本発明に従って使用されるジアミンの場合、別段の明示的な指示がない限り、どの異性体が存在するかは重要ではない。本発明のプロセスは、原則として、いかなる異性体混合物にも適用され得る。しかしながら、ナフタレンジイソシアネートの場合、1, 5 - 異性体（1, 5 - ナフタレンジイソシアネート）が、フェニレンジイソシアネートの場合、1, 4 - 異性体（1, 4 - フェニレンジイソシアネート）が、ステップ *i*）において、対応するジアミン 1, 5 - ナフタレンジアミンまたは 1, 4 - フェニレンジアミンから好ましくは調製される。*o*-トリレンジイソシアネートは、式：

## 【 化 1 】



## 【 0 0 1 7 】

を有する。

## 【 0 0 1 8 】

本発明の目的のために、分散ディスクは、種々の形状および歯の配列を有する具体的なディスク型攪拌機である。高速攪拌ディスクは、主として固体粒子を連続相で分散するために使用される。[「<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/cite.200600040/pdf>」を参照]。種々の分散ディスクの例は、高性能攪拌ディスク、目の細かいディスク、泡立てディスク、タービンディスクである。[<http://www.berndt-scheiben.de/>を参照]

本発明の目的のために、回転子・固定子システムは、回転および固定要素の組み合わせを利用して高せん断および押出応力を生み出す混合装置である。この技術は、固体（例えば充填材）または液体媒質を液体マトリックス中に均一に分散することを可能にする。そのような回転子・固定子システムの例は、コロイドミル、歯付き分散マシンおよび三本ロールミルである。三本ロールミルは、例えば、印刷インク製品から、攪拌したボールミル中に分散した印刷インクを脱気するための設備として公知である。そのような装置は、異なる速度で互いに対して回転する三本の大型シリンダからなる。三本ロールミルは、出発材料を解凝集し均質化するために、医薬製剤部門においても使用される。

## 【 0 0 1 9 】

両タイプの混合装置は、高混合性能、および懸濁されたジアミン粒子の定義された粒子サイズ分布の設定を可能にする。言及されている混合装置については、Rotor - Stator and Disc Systems for Emulsification Processes; Kai Urban, Gerhard Wagner, David Schaffner, Danny Roglin, Joachim Ulrich; Chemical Engineering & Technology, 2006, Vol. 29, No. 1, 24頁から31頁において、ならびにまた、ドイツ特許出願公開第102005006765号明細書、ドイツ特許出願公開第19720959号明細書および米国特許出願公開第3054565号明細書においても、包括的に記述されている。

【発明を実施するための形態】

10

【0020】

本発明について以下で詳細に説明する。ここでは、文脈からそれに反することが当業者に明らかに指示されているのでない限り、種々の実施形態を任意の手法で互いに組み合わせよう。

【0021】

本発明のプロセスのステップ(i)において、不活性溶媒中のジアミンの懸濁液が生成される。適切な不活性溶媒は、ハロゲン化されていてもよい芳香族溶媒である。例は、トルエン、モノクロロベンゼン、o -、m - もしくは p - ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロキシレン、クロロエチルベンゼン、クロロナフタレン、クロロビフェニル、キシレン、デカヒドロナフタレン、ベンゼン、または上記溶媒の混合物である。適切な有機溶媒のさらなる例は、塩化メチレン、ペルクロロエチレン、ヘキサン、ジエチルイソフタレート、テトラヒドロフラン(THF)、ジオキサン、トリクロロフルオロメタン、酢酸ブチルおよびジメチルホルムアミド(DMF)である。モノクロロベンゼンもしくは o - ジクロロベンゼンまたは2つの混合物を使用することが好ましく、モノクロロベンゼンを使用することが特に好ましい。

20

【0022】

ジアミン懸濁液の生成は、本発明によれば、高混合性能を有する動力混合装置を使用して行われる。これらは、分散ディスクおよび回転子・固定子システム、好ましくは回転子・固定子システム、特に好ましくはコロイドミル、歯付き分散マシンおよび三本ロールミルの中から選択される。歯付き分散マシンの例は、ウルトラタックス攪拌機である。適切な動力混合装置(回転子・固定子システム)は、例えば、イストラル社から入手することができる。

30

【0023】

選択された溶媒へのジアミンの溶解度を変化させることにより、ステップ(i)における懸濁液の形成を補助することも可能である。これは、冷却、蒸発、沈殿、濾過等によって実現され得る。

【0024】

単一段階または多段階プロセスで所望の懸濁液を生成することも可能である。単一段階は、所望の懸濁液が、ステップ(i)において、単一の混合装置の使用により生成されることを意味し、複数の混合装置が並行に配列されていれば、そのような配列は同様に単一段階プロセスの定義内となる。懸濁液の亜流または全流が、単一の混合装置中または並行に配列されている混合装置中のいずれかに再循環するならば(単一の混合装置または並行に配列されている混合装置を通る再循環、繰り返しの通過)、この動作モードは同様に単一段階プロセスの定義内となる。多段階は、所望の懸濁液が、ステップ(i)において、直列に配列されている2つ以上の混合装置の組み合わせを利用して生成されることを意味する。懸濁液は、それらの粒子サイズに従って、先行技術からそれ自体公知の方法により亜流に分割することができ、亜流は、分散ステップ(ステップ(i))に再循環することができる。粒子サイズ分布の所望の設定は、好ましくは、単一段階プロセスで行われる。

40

【0025】

本発明のプロセスのステップ(i)は、好ましくは、定義された粒子サイズ分布の懸濁

50

されたジアミンが取得されるように行われる。下記において、粒子サイズ分布は、体積加重サイズ分布関数（ISO 13320に従うレーザー光散乱を利用した粒子サイズの測定）である。言及されているすべてのパラメータは、同様に、この分布関数または近似的記述、および対数正規分布関数を利用するその表現に関する。粒子サイズ分布は、原則として、他の方法を利用して決定することもできる。これらは、例えば、重量測定技術、例えば、ふるい分析、インパクトまたはサイクロンカスケード測定技法を包含する。分散システムおよび種々の測定法の概要は、M. Stieess「Mechanische Verfahrenstechnik 1」, Springer-Verlag, Berlin 1995, p. 4 ffによって記載されている。しかしながら、ISO 13320に従うレーザー光散乱は、本発明の目的のための決定的な方法である。

10

#### 【0026】

1500  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1200  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは1000  $\mu\text{m}$ の最大直径を有する懸濁液中少なくとも99%のアミン粒子（体積加重）が好ましい。アミン粒子の平均（体積加重）粒径 $[D(0.50)]$ は、140  $\mu\text{m}$ 、好ましくは130  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは125  $\mu\text{m}$ 以下である。粒子サイズ分布は、通常、非常に広い範囲から非常に狭い範囲にまで及ぶ。粒子サイズ分布の中央値に基づいて正規化された標準偏差は、分布の幅の尺度としての働きをする。非常に広い分布の場合、 $\sigma > 1$ である。狭い分布の場合、 $\sigma < 1$ であり、理想的に単分散分布の場合、値は $\sigma = 0$ である。

#### 【0027】

液相中でのアミンの反応は、アミンの濃度における減少を引き起こす。溶解平衡を回復するために、固体アミンが溶解する。溶解速度は、利用可能な固液相境界領域に比例する。これが今度は粒子サイズ分布に比例する。したがって、溶解速度を増大させるために、粒子サイズを最小化すべきである。反応は、固体の表面でも起こり得る。ここでも、固相における反応に利用可能な表面積を最大化するために、粒子のサイズは、可能な限り小さくすべきである。さらに、沈殿しているアミン塩酸塩粒子の最大サイズは、この場合、実現可能な平均粒径によって限定される。したがって、ここでも、微細なアミン粒子は非常に粗い粒子よりも好ましい。国際公開第2008/006775号パンフレットにおいて記述されているプロセスとは対照的に、反応において形成されたイソシアネートは溶媒に溶解し、均質な混合物はイソシアネートに対する完全反応後に取得されるため、粒子サイズの下限は重大ではない。故に、特に本発明は、ステップ(i)における溶媒へのジアミンの分散が、ステップ(i)において取得される懸濁されたジアミンの体積に基づく平均粒径 $[D(0.50)]$ が140  $\mu\text{m}$ 以下、好ましくは130  $\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは125  $\mu\text{m}$ 以下であり、すべての懸濁されたジアミン粒子の1.0体積%以下が、すべてのジアミン粒子の総体積に基づき、1500  $\mu\text{m}$ より大きい、体積に基づく粒径を有するような手法で行われる、プロセスを提供する。実現される粒子サイズ分布は、とりわけ、混合装置の選択、混合装置の攪拌速度および混合装置を通る通過の数に依存する。実現される粒子サイズ分布は、具体的な条件に非常に大きく依存するため、ここでは概して妥当なステートメントを作成することが不可能である。適切な条件は、単純な製品試験を利用して決定され得る。

20

30

#### 【0028】

ジアミン懸濁液の生成は、バッチ式で、またはアミンおよび溶媒から連続的に、例えば、ホスゲン化のために設けられた反応器への導入（ステップ(ii)）中に行われ得る。ジアミン懸濁液は、通常、沈降を受ける多かれ少なかれ顕著な傾向を有するため、ジアミン懸濁液の生成とステップ(ii)のためのホスゲン化反応器への移動との間の時間は、長すぎてはいけない。沈降は、適切な装置的（apparatивe）手段（例えば、攪拌、ポンプによる循環等）によって回避する、または少なくとも最小化することができる。そのような手段は、例えば、懸濁液が、ホスゲン化のために設けられた反応器への導入中に、送給ラインにおいてジアミンおよび溶媒を混合することにより生成される場合には、必要ない。

40

#### 【0029】

50

懸濁液の生成のための期間は、同様に、アミンの（部分的）分解を回避するために、長くしすぎてはいけない。懸濁液形成の、または得られるアミン懸濁液の温度は、好ましくは 0 から 150 まで、特に好ましくは 0 から 100 まで、非常に特に好ましくは 0 から 70 までである。ジアミン懸濁液の生成は、好ましくは、1.0 バールから 20 バールまで、好ましくは 1.0 バールから 10 バールまで、特に好ましくは 1.0 から 5.0 バールまでの範囲内の絶対圧力で行われる。したがって、本発明は、ステップ (i) におけるジアミン懸濁液の生成が、0 から 150 までの温度および 1.0 バールから 20 バールまでの絶対圧力で行われる、プロセスも提供する。

#### 【0030】

ステップ (ii) において必要とされるホスゲンは、ステップ (i) におけるジアミン懸濁液の生成後に添加され得るか、またはステップ (i) 中に少なくとも部分的に存在し得るかのいずれかである。後者の実施形態において、ホスゲンは、好ましくは、最初に、部分的にまたは完全にのいずれかで不活性溶媒に入れられ、次いで、ジアミンのみが添加される。この実施形態において、ホスゲン化は、ステップ (i) 中であってもある程度まで発生し得る。しかしながら、ホスゲン化は、ステップ (ii) において温度を増大させることによってのみ完了する。

10

#### 【0031】

懸濁液がホスゲンとの混合前に生成されるならば、ジアミンを含有する分散流は、反応混合物中における一定ホスゲン濃度の達成までの時間が非常に短くなるような手法でホスゲン含有流中に混合されなくてはならない。これを確実にするために、当業者が精通しているすべての技術的方法、例えば、並流もしくは向流でのホスゲンの分散型導入、ホスゲンの中枢性、軸回転導入、または 1 つ以上のノズル、例えば環状間隙ノズルもしくは向流ノズル中での送給流の混合を用いることが可能である。さらに、ジアミン懸濁液をホスゲンと混合するために動力混合器を使用することが有利となり得る。考えられる実施形態は、欧州特許出願公開第 0291819 号（特に、1 段 41 行から 2 段 44 行を参照）において記述されている。ホスゲン含有溶媒をジアミン懸濁液中に混合することも有利となり得る。

20

#### 【0032】

混合のさらなる実施形態において、液体ホスゲンまたはホスゲン溶液が最初に反応空間に入れられ、それにジアミン懸濁液が添加される。この手順は、アミン基に基づくホスゲンのモル過剰が最初非常に高く、導入の終わりにのみその目標値を達成するという利点を有する。ここで、液体ホスゲンまたはホスゲン溶液は、好ましくは、-40 から +10 までの、特に好ましくは -20 から +0 までの温度で、非常に特に好ましくは -10 から 0 までの温度で、最初に反応空間に入れられる。

30

#### 【0033】

懸濁液がホスゲンとの混合後に生成されるならば、ステップ (ii) において必要とされるホスゲンを、まず、ジアミンの添加前に、-40 から +10 までの温度および 1.0 バールから 20 バールまでの絶対圧力の反応空間において、少なくとも部分的に、好ましくは完全に不活性溶媒に入れること、ならびに、懸濁液の生成後に、1.0 バールから 20 バールまでの絶対圧力で、温度を 0 から 350 までの値に増大させることによって、ホスゲン化を完了させることが好ましい。

40

#### 【0034】

沈殿しているアミン塩酸塩が凝集してホスゲン化が困難な大型凝集体を形成しないように、反応空間の効率的な混合を確実にすることが有利である。最終生成物の、高い時空収量、および品質における、特に純度に関する増大、NCO 含有量、分子量分布ならびに副産物スペクトルは、効率的な混合によって実現できる。

#### 【0035】

各場合、ジアミン懸濁液の全質量に基づき、5.0 質量%から 50 質量%、特に好ましくは 10 質量%から 30 質量%までの含有量を有する不活性溶媒中のジアミンの懸濁液は、好ましくは、本発明のプロセスのステップ (i) において生成される。

50

## 【 0 0 3 6 】

さらなる実施形態において、ジアミンは、アミン、中間体またはイソシアネートの溶解度を増大させる、さらなる材料と混和して使用され得る。反応条件下で不活性であるそのような材料は、例えば、スルホラン、ジメチルスルホキシド ( D M S O ) または N - メチルピロリドン ( N M P ) 等の極性非プロトン性溶媒であってよい。

## 【 0 0 3 7 】

懸濁液として存在するジアミンのステップ ( i i ) におけるホスゲン化は、好ましくは、 1 . 0 バールから 2 0 バールまで、特に好ましくは 1 . 0 バールから 1 0 バールまで、非常に特に好ましくは 1 . 0 バールから 5 . 0 バールまでの絶対圧力で行われる。反応温度は、好ましくは 0 から 3 5 0 までであり、温度は、反応の終わりにおいて、好ましくは 5 0 から 2 5 0 まで、非常に特に好ましくは 9 0 から 1 5 0 までである。したがって、本発明は、ステップ ( i i ) が、 0 から 3 5 0 までの温度および 1 . 0 バールから 5 . 0 バールまでの絶対圧力で行われる、プロセスも提供する。

10

## 【 0 0 3 8 】

ステップ ( i i ) の反応において、ホスゲンは過剰に使用される。これは、アミン基 1 モル当たり 1 モルを超えるホスゲンが使用されることを意味する。したがって、ホスゲン対アミン基のモル比は、 1 . 0 1 : 1 から 2 0 : 1 まで、好ましくは 1 . 1 : 1 から 1 0 : 1 まで、特に好ましくは 1 . 1 : 1 から 5 . 0 : 1 までである。十分なホスゲン過剰を維持するまたはホスゲンの喪失を補償するために、さらなるホスゲンまたはホスゲン溶液が、反応中に反応混合物に導入されていてもよい。

20

## 【 0 0 3 9 】

反応は、連続的にまたはバッチ式で行われ得る。考えられる反応器は、攪拌ベッセル、管型反応器、噴霧塔またはループ型反応器である。しかしながら、原則として、ここでは例として挙げられていない他の構築型を使用することも可能である。反応は、好ましくは、バッチ式で行われる。

## 【 0 0 4 0 】

反応は、イソシアネートへの変換を第一の反応段階内で完了するように続けることができる。しかしながら、特に残留アミン塩酸塩の部分的変換を後反応器内で行うことも有利または必要となり得る。後反応器は、種々の程度の逆混合を有する従来の反応器構築型、例えば、攪拌ベッセル、ループ型反応器または管型反応器であってよい。反応混合物をその粒子サイズ分布に従って亜流に分割し、これらを 1 つ以上の後反応器内に別個に送給することも有利となり得る。分離のために考えられる構築型は、フィルタ、サイクロンまたは重力分離装置等の公知の装置である。亜流は、粒子サイズを調整するために適した機械的方法を利用して、例えばミル粉碎によって、反応前または後に処理され得る。

30

## 【 0 0 4 1 】

未反応のホスゲンは、通常、精製後に再循環され、ホスゲン化に再度使用されていてもよい。

## 【 0 0 4 2 】

従来の液相ホスゲン化と比較して、好ましくはアミン粒子の少なくとも 9 9 % ( 体積加重 ) が、 1 5 0 0  $\mu$  m、好ましくは 1 2 0 0  $\mu$  m、特に好ましくは 1 0 0 0  $\mu$  m の最大直径を有し、アミン粒子の平均 ( 体積加重 ) 粒径 [ D ( 0 . 5 0 ) ] が、 1 4 0  $\mu$  m、好ましくは 1 3 0  $\mu$  m、特に好ましくは 1 2 5  $\mu$  m 以下である、ジアミン懸濁液の生成のための高混合性能を有する動力混合装置を使用する、ここで提案されているプロセスは、下記の重要な利点を有する：

40

ホスゲン化において取得された反応混合物は、副産物を形成する傾向が著しく低減している。イソシアネートの収量は、結果として増大し得る。これらは、とりわけ、イソシアネートを精製するための費用および特定量の廃棄物を低減させる。イソシアネート生成のための設備の処理容量が廃棄物流によって限定されているならば、より高い実現可能な容量は、廃棄物の量の低減によって生じる。溶液または懸濁液のアミン含有量は、微細分散を利用して著しく増大し得る。これは、溶媒を分離して除きワークアップするための費用

50

を低減させる。

【0043】

ジイソシアネートを溶媒から分離するために、例えば、種晶または添加溶剤の添加とともにであってもよい、当業者に公知の方法、例えば、結晶化、昇華または蒸留を用いることが可能である。結晶化または蒸留を伴う方法を使用することが好ましい。

【0044】

ステップ i i ) において取得されたジイソシアネートは、当業者が精通しているあらゆる用途に回され得る。特に、中間体としてプレポリマーを介していてもよい、ポリウレタンを得るための、ポリオール等のイソシアネート反応性化合物と一緒にしたさらなる処理について言及することができる。

10

【0045】

これらのポリウレタンは、好ましくは、 $200\text{ kg/m}^3$  から  $1400\text{ kg/m}^3$  まで、特に好ましくは  $600\text{ kg/m}^3$  から  $1400\text{ kg/m}^3$  まで、非常に特に好ましくは  $800\text{ kg/m}^3$  から  $1400\text{ kg/m}^3$  までの見掛け密度を有する。セルラーまたは非セルラー鑄造エラストマー、非常に特に好ましくはポリエステルポリオールに基づく鑄造エラストマーを生成することが非常に特に好ましい。

【0046】

イソシアネート成分は、レオロジー改良剤（例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、二塩基エステル、クエン酸エステル）、安定剤（例えばブレンステッドおよびルイス酸、例えば塩酸、リン酸、塩化ベンゾイル、リン酸ジブチル等の有機ミネラル酸（*organomineral acids*）、またアジピン酸、リンゴ酸、コハク酸、酒石酸またはクエン酸）、UV 防護剤（例えば 2, 6 - ジブチル - 4 - メチルフェノール）、加水分解阻害剤（例えば立体的に遮蔽されたカルボジイミド）、乳化剤および触媒（例えばトリアルキルアミン、ジアザビスクロオクタン、ジオクタン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、N - アルキルモルホリン、オクタン酸鉛、オクタン酸亜鉛、オクタン酸錫、オクタン酸カルシウム、オクタン酸マグネシウム、対応するナフテン酸塩および p - ニトロフェノキシドおよび/またはネオデカン酸フェニル水銀）ならびに充填剤（例えば白亜）等の慣習的な助剤および添加物も含有し得、後で形成されるポリウレタン/ポリ尿素に組み込むことができる染料（故に、これはゼレピチノフ活性水素原子を有する）および/または着色顔料を含有していてもよい。

20

30

【0047】

NCO 反応性化合物として、当業者に公知であるすべての化合物を使用することが可能である。

【0048】

NCO 反応性化合物として、先行技術から十分に公知であるように、少なくとも 1 . 5 の平均的な OH または NH 官能基を有するポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオールおよびポリエーテルアミン、ならびにまた、短鎖ポリオールおよびポリアミン（鎖延長剤または架橋剤）を使用することが可能である。これらは、例えば、低分子量ジオール（例えば、1, 2 - エタンジオール、1, 3 - または 1, 2 - プロパンジオール、1, 4 - ブタンジオール）、トリオール（例えば、グリセロール、トリメチロールプロパン）およびテトラオール（例えば、ペンタエリスリトール）だけでなく、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキサンポリオール、ポリアミンおよびポリエーテルポリアミンならびにまたポリブタジエンポリオール等の、比較的高分子量のポリヒドロキシ化合物であってもよい。

40

【0049】

ポリエーテルポリオールは、それ自体が公知の様式で、塩基触媒の存在下、または二重金属シアニド化合物（DMC 化合物）を使用する、適切なスターター分子のアルコキシル化によって取得され得る。ポリエーテルポリオールを調製するための適切なスターター分子は、例えば、単純な低分子量ポリオール、水、少なくとも 2 つの N - H 結合を有する有

50

機ポリアミン、またはそのようなスターター分子のあらゆる混合物である。アルコキシル化によって、特にDMCプロセスによって、ポリエーテルポリオールを調製するための好ましいスターター分子は、特に、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコールおよび1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、2-エチルヘキサン-1,3-ジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の単純なポリオール、ならびにまた、例として以下で言及する種類のジカルボン酸を加えたそのようなポリオールの低分子量のヒドロキシル含有エステル、あるいはそのような単純なポリオールの低分子量のエトキシル化もしくはプロポキシル化生成物またはそのような修飾もしくは非修飾アルコールのあらゆる混合物である。アルコキシル化に適切なアルキレンオキシドは、特に、エチレンオキシドおよび/またはプロピレンオキシドであり、これらは、アルコキシル化において、任意の順序でまたは混和して使用され得る。

10

#### 【0050】

ポリエステルポリオールは、公知の様式で、低分子量子ポリカルボン酸誘導体、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、テトラクロロフタル酸無水物、エンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、グルタル酸無水物、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、二量体脂肪酸、三量体脂肪酸、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、クエン酸またはトリメリット酸と、低分子量子ポリオール、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサジオール、ブタンジオール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン1,4-ヒドロキシメチルシクロヘキサン、2-メチル-1,3-プロパンジオール、1,2,4-ブタントリオール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ジブチレングリコールおよびポリブチレングリコールとの重縮合によって、あるいは、 $\epsilon$ -カプロラクトン等の環状カルボン酸エステルの開環重合によって調製され得る。加えて、乳酸、桂皮酸または $\gamma$ -ヒドロキシカプロン酸等のヒドロキシカルボン酸誘導体を多環縮合して、ポリエステルポリオールを形成することもできる。しかしながら、油脂化学起源のポリエステルポリオールを使用してもよい。そのようなポリエステルポリオールは、例えば、1から12個までの炭素原子を有する1つ以上のアルコールを利用して少なくとも部分的にオレフィン性不飽和の脂肪酸含有脂肪混合物のエポキシ化トリグリセリドの全開環、およびその後の、トリグリセリド誘導体の部分エステル化により、アルキルラジカル中に1から12個までの炭素原子を有するアルキルエステルポリオールを形成することによって、調製され得る。

20

30

#### 【0051】

NCO反応性化合物は、短鎖ポリオールまたはポリアミンを架橋剤成分または鎖延長剤として含有し得る。典型的な鎖延長剤は、ジエチレントルエンジアミン(DETDA)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチル)アニリン(MDEA)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジイソプロピル)アニリン(MDIPA)、4,4'-メチレンビス(3-クロロ-2,6-ジエチル)アニリン(MCDEA)、ジメチルチオトルエンジアミン(DMTDA、エタキュア(登録商標)300)、N,N'-ジ(sec-ブチル)アミノビフェニルメタン(DBMDA、ユニリンク(登録商標)4200)またはN,N'-ジ-sec-ブチル-p-フェニレンジアミン(ユニリンク(登録商標)4100)、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン(MBOCA)、トリメチレングリコールジ-p-アミノベンゾエート(ボラキュア740M)である。脂肪族アミン鎖延長剤を同様に使用または同時に使用してよい。1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオールおよびHQEE(ヒドロキノンジ( $\epsilon$ -ヒドロキシエチル)エーテル)および水も適切である。非セルラー鑄造エラストマーには1,4-ブタンジオールを、セルラー鑄造エラストマーには水を使用することが非常に特に好ましい。

40

50

## 【0052】

ポリウレタン、それらの特性および使用の概要は、例えば、Kunststoffhandbuch, volume 7, Polyurethane, 3rd revised edition, volume 193, edited by Prof. Dr. G. W. Becker and Prof. Dr. D. Braun (Carl-Hanser-Verlag, Munich, Vienna) において記載されている。

## 【0053】

2 から 15 重量%まで、特に好ましくは 2 ~ 10 重量%の NCO 含有量を有する NCO 終端プレポリマーを使用することが好ましい。本発明によるジイソシアネートは、好ましくは、2 から 3 つまで、好ましくは 2 つの官能基、および物質 1 g 当たり 28 ~ 112 mg KOH の OH 数を有するポリオールと反応して、プレポリマーを形成する。エステルベースのポリオールを使用することが好ましい。この手法で調製された NCO プレポリマーを、さらに直接反応させるか、またはそれらの最終使用まで、例えばドラム缶内に保存に安定したプレポリマーとして保存するかのいずれかである。1, 5 - NDI ベースのプレポリマーを使用することが好ましい。鑄造エラストマー（成形品）の生成は、有利には、0.7 から 1.30 までの NCO / OH 比で行われる。セルラーエラストマーの場合、鑄型に導入される混合物の量は、通常、取得された成形品が上述の密度を有するものである。出発成分は、通常、30 から 110 までの温度で鑄型に導入される。圧縮度は、1.1 から 8 まで、好ましくは 2 から 6 までの範囲内である。セルラーエラストマーは、有利には、低圧技術、または、特に、開放もしくは好ましくは密閉鑄型内での反応射出成形（RIM）技術を使用して生成される。

## 【0054】

反応射出成形技術は、例えば、H. Piechota and H. Rohr in 「Integral Schaumstoffe», Carl Hanser-Verlag, Munich, Vienna 1975; D. J. Prepelka and J. L. Wharton in Journal of Cellular Plastics, March / April 1975, pages 87 to 98 and U. Knipp in Journal of Cellular Plastics, March / April 1973, pages 76 - 84 によって記述されている。

## 【0055】

ヒマシ油またはカルボジイミド（例えば、加水分解阻害剤としてのラインケミー製スタバクゾール；2, 2', 6, 6' - テトライソプロピルジフェニルカルボジイミドが公知の代表である）等の添加物を、ポリオールおよびプレポリマーの両方に添加してよい。水、乳化剤、触媒および / もしくは助剤ならびに / または添加物は、ポリオールと一緒に、通例、ポリオール成分を形成する。

## 【0056】

鑄型からの除去を改良するために、外部離型剤、例えば、ワックスまたはシリコンまたはせっけん水に基づく化合物を鑄型に提供することが通常である。脱型された成形品を、通常、70 から 120 までの温度で、1 から 48 時間までの間保つ。

## 【0057】

使用される乳化剤は、例えば、スルホン化脂肪酸、ならびにまたさらなる概して公知の乳化剤、例えば、脂肪酸のポリグリコールエステル、アルキルアリアルポリグリコールエーテル、脂肪酸のアルコキシレート、好ましくはポリエチレングリコールエステル、ポリプロピレングリコールエステル、ポリエチレン - ポリプロピレングリコールエステル、リノール酸のエトキシレートおよび / またはプロポキシレート、リノレン酸、オレイン酸、アラキドン酸、特に好ましくはオレイン酸エトキシレートである。代替として、ポリシロキサンを使用することも可能である。脂肪酸とアミンとの塩、例えば、オレイン酸ジエチルアミン、ステアリン酸ジエタノールアミン、リシノール酸ジエタノールアミン、スルホン酸の塩、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフチルメタンジスルホン酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩も同様に好ましい。

## 【 0 0 5 8 】

スルホン化脂肪酸は、好ましくは、水溶液として、例えば 5 0 % 強度溶液として使用され得る。典型的な公知の製品は、ラインケミー製のツァッツミッテル ( Z u s a t z m i t t e l ) S V および S M ならびにまた非水性乳化剤としてのラインケミー製のツァッツミッテル W M である。

## 【 0 0 5 9 】

セルラー P U R 鑄造エラストマーを生成するためのプロセスは、水の存在下で行われる。水は、尿素基の形成を伴う架橋剤として、また、イソシアネート基と反応して二酸化炭素を形成することにより、発泡剤としての両方で作用する。有利には、使用され得る水の量は、成分 ( b ) の重量に基づき、0 . 0 1 から 5 重量 % まで、好ましくは 0 . 3 から 3 . 0 重量 % までである。水は、完全にまたは部分的に、スルホン化脂肪酸の水溶液の形態で使用され得る。

## 【 0 0 6 0 】

触媒は、個々に、または互いに混和して添加され得る。触媒は、好ましくは、有機カルボン酸の錫 ( I I ) 塩、例えば、錫 ( I I ) ジオクトエート、錫 ( I I ) ジラウレート、ジブチル錫ジアセテートおよびジブチル錫ジラウレート等の有機金属化合物、ならびに、テトラメチルエチレンジアミン、N - メチルモルホリン、ジエチルベンジルアミン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジアザビスシクロオクタン、N , N ' - ジメチルピペラジン、N - メチル - N ' - ( 4 - N - ジメチルアミノ ) プチルピペラジン、N , N , N ' , N " , N " - ペンタメチルジエチレントリアミン等の第三級アミンである。さらなる考えられる触媒は、2 , 3 - ジメチル - 3 , 4 , 5 , 6 - テトラヒドロピリミジン、トリス ( ジアルキルアミノアルキル ) - s - ヘキサヒドロトリアジン等のアミジン、特に、トリス ( N , N - ジメチルアミノプロピル ) - s - ヘキサヒドロトリアジン、水酸化テトラメチルアンモニウム等の水酸化テトラアルキルアンモニウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ金属水酸化物、ならびにナトリウムメトキシドおよびカリウムイソプロポキシド等のアルカリ金属アルコキシド、ならびにまた、1 0 から 2 0 個までの炭素原子を有し、O H 側基を有していてもよい、長鎖脂肪酸のアルカリ金属塩である。設定される反応性に応じて、触媒 ( b 4 ) は、成分 ( a ) に基づき、0 . 0 0 1 から 0 . 5 重量 % までの量で用いられる。

## 【 0 0 6 1 】

そのようなセルラー P U R 鑄造エラストマーは、成形品とも称され、車両構築におけるダンピング要素として、例えば自動車構築においては、例えば、補足バネ、緩衝要素、トランスバース・アーム・ベアリング、後車軸サブフレームベアリング、スタビライザーベアリング、縦方向ストラットベアリング、マクファーソン・ストラット・ベアリング、ショック・アブソーバー・ベアリング、ウィッシュボーン用ベアリングとして、ならびに、車輪リム上に位置し、例えば、タイヤ破損の場合、車両がセルラーエラストマーで走行し制御可能なままであるようにする緊急用車輪として、使用される。非セルラー鑄造エラストマーは、ローラー、車輪ローラー ( w h e e l s   a n d   r o l l s ) 、ドクターブレード、スクリーンまたは液体遠心分離機のためのコーティングとしても使用され得る。

## 【 0 0 6 2 】

## [ 実施例 ]

[ 実施例 1 ( 比較例 ) ] : 羽根攪拌機を使用する 1 , 5 - ナフタレンジアミン ( 1 , 5 - N D A ) の懸濁液の生成

懸濁液を、窒素雰囲気下、5 0 g の粉状の固体 1 , 5 - N D A および 1 5 0 g の乾燥クロロベンゼン ( M C B ) から、羽根攪拌機により 1 分当たり 4 0 0 回転で 1 0 分間攪拌することによって生成した。得られた粒子サイズ分布を表 1 に記録する ( I S O 1 3 3 2 0 に従うレーザー光散乱を利用した粒子サイズの測定 ) 。

## 【 0 0 6 3 】

[ 実施例 2 ( 本発明による ) ] : ウルトラ T U R R A X を使用する 1 , 5 - N D A の懸濁液の生成

懸濁液を、窒素雰囲気下、50 g の粉状の固体 1, 5 - NDA および 150 g の乾燥クロロベンゼン (MCB) から、ウルトラ TURRAX (回転子・固定子システム、すなわち歯付き分散マシン) により 1 分当たり 10000 回転で 1 分間攪拌することによって生成した。得られた粒子サイズ分布を表 1 に記録する (ISO 13320 に従うレーザー光散乱を利用した粒子サイズの測定)。

【表 1】

表 1: 実施例 1 および 2 における粒子サイズ分布

| 分布       | 実施例 1:<br>羽根攪拌機<br>[μm] | 実施例 2:<br>ウルトラ<br>TURRAX<br>[μm] | 実施例 1 と比較した実施例 2<br>における粒子サイズの低減 |
|----------|-------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| D (0.06) | 40.7                    | 30.9                             | 24%                              |
| D (0.10) | 52.8                    | 40.4                             | 23%                              |
| D (0.15) | 64.9                    | 50.4                             | 22%                              |
| D (0.20) | 75.9                    | 59.7                             | 21%                              |
| D (0.30) | 97.1                    | 78.1                             | 20%                              |
| D (0.50) | 144.9                   | 121.6                            | 16%                              |
| D (0.85) | 321.0                   | 291.9                            | 9%                               |
| D (0.90) | 383.5                   | 352.3                            | 8%                               |

【0064】

このように、平均粒子サイズの低減は、粒子サイズに応じて約 8 から 24 % までである。

【0065】

[ 実施例 3 ( 比較例 ) ] : 羽根攪拌機を使用して生成された 1, 5 - NDA の懸濁液のホスゲン化

ホスゲン化装置内、300 g のクロロベンゼン中の 120 g のホスゲンの溶液を、0 で、ホスゲンを加圧ガスボトルからクロロベンゼン中に凝結することにより、生成した。攪拌しながら、150 g のクロロベンゼン中の、実施例 1 のように生成された、50 g のテクニカルグレードの 1, 5 - ジアミノナフタレン (GC により純度 99.2 %) を含有する懸濁液を、ホスゲン溶液に一度に添加した。その後、混合物を 120 分間にわたって還流状態まで加熱し、その間、加圧ガスボトル (約 5 ~ 10 l / 時) からガス状ホスゲンを反応混合物に連続的に通過させ、混合物を還流下に 10 時間保った。次いで、水ポンプ真空で、ホスゲンおよびクロロベンゼンの一部を留去することによって、過剰なホスゲンを除去した。次いで、混合物を減圧下で部分的に蒸留した。1, 5 - ナフタレンジイソシアネート (1, 5 - NDI) の収量は、理論の 75.6 % であった。

【0066】

実施例 4 ( 本発明による ) : ウルトラ TURRAX を使用して生成された 1, 5 - NDA の懸濁液のホスゲン化

ホスゲン化装置内、300 g のクロロベンゼン中の120 g のホスゲンの溶液を、0 で、ホスゲンを加圧ガスボトルからクロロベンゼン中に凝結することにより、生成した。攪拌しながら、150 g のクロロベンゼン中の、実施例2のように生成された、50 g のテクニカルグレードの1,5 - ジアミノナフタレン (GCにより純度99.2%) を含有する懸濁液を、ホスゲン溶液に一度に添加した。その後、混合物を120分間にわたって還流状態まで加熱し、その間、加圧ガスボトル (約5 ~ 10 l / 時) からガス状ホスゲンを反応混合物に連続的に通過させ、混合物を還流下に10時間保った。次いで、水ポンプ真空で、ホスゲンおよびクロロベンゼンの一部を留去することによって、過剰なホスゲンを除去した。次いで、混合物を減圧下で部分的に蒸留した。1,5 - NDIの収量は、理論の82.8%であった。

10

【0067】

実施例3と4との比較は、クロロベンゼン中の1,5 - NDA懸濁液を生成するための高度に有効な混合装置の使用が、1,5 - NDIの収量における著しい改良につながることを明らかに示している。

## フロントページの続き

- (74)代理人 100129713  
弁理士 重森 一輝
- (74)代理人 100137213  
弁理士 安藤 健司
- (74)代理人 100143823  
弁理士 市川 英彦
- (74)代理人 100151448  
弁理士 青木 孝博
- (74)代理人 100183519  
弁理士 櫻田 芳恵
- (74)代理人 100196483  
弁理士 川崎 洋祐
- (74)代理人 100185959  
弁理士 今藤 敏和
- (74)代理人 100146318  
弁理士 岩瀬 吉和
- (74)代理人 100127812  
弁理士 城山 康文
- (72)発明者 ラウエ, ユルク  
ドイツ国、5 9 3 9 9 ・オルフエン、ハビヒトホルスト・1
- (72)発明者 シュテツフエンス, クリステイアン  
ドイツ国、5 1 0 6 7 ・ケルン、アウグスト - シュトリンドベルク - シュトラーセ・1 6
- (72)発明者 イエンス, クラウゼ  
ドイツ国、5 1 3 7 5 ・レーパーカーゼン、イエーガーシュトラーセ・2 5
- (72)発明者 ベルシヨフエン, シュテフアン  
ドイツ国、4 1 0 6 5 ・メンヒエングラートバツハ、リツプハーン・1 1
- (72)発明者 ベルナー, キリアン  
ドイツ国、5 1 3 7 5 ・レーパーカーゼン、ザールブリュツカー・シュトラーセ・2 0
- (72)発明者 ゼーカンブ, マルク  
ドイツ国、5 1 0 6 1 ・ケルン、ゼンメルバイスシュトラーセ・1 7
- (72)発明者 ルーランド, マテイアス  
ドイツ国、5 1 3 7 5 ・レーパーカーゼン、ゲゼリナレー・6 9

審査官 黒川 美陶

- (56)参考文献 特開昭57-059849(JP, A)  
特表2008-534273(JP, A)  
特開昭50-108239(JP, A)  
特開昭55-019202(JP, A)  
米国特許第03781320(US, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 7 C