

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5398714号
(P5398714)

(45) 発行日 平成26年1月29日(2014.1.29)

(24) 登録日 平成25年11月1日(2013.11.1)

(51) Int.Cl.

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

F 1

C07C 263/10
C07C 265/14

請求項の数 16 (全 9 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2010-522352 (P2010-522352) |
| (86) (22) 出願日 | 平成20年8月27日 (2008.8.27) |
| (65) 公表番号 | 特表2010-536928 (P2010-536928A) |
| (43) 公表日 | 平成22年12月2日 (2010.12.2) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2008/061188 |
| (87) 國際公開番号 | W02009/027418 |
| (87) 國際公開日 | 平成21年3月5日 (2009.3.5) |
| 審査請求日 | 平成23年8月26日 (2011.8.26) |
| (31) 優先権主張番号 | 07115380.3 |
| (32) 優先日 | 平成19年8月31日 (2007.8.31) |
| (33) 優先権主張国 | 歐州特許庁 (EP) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 508020155 ビーエースエフ ソシエタス・ヨーロピ ア B A S F S E ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハーフ エン (番地なし) D - 6 7 0 5 6 L u d w i g s h a f e n, G e r m a n y |
| (74) 代理人 | 100100354 弁理士 江藤 聰明 |
| (72) 発明者 | ラムブフ, ベルント ドイツ、6 8 7 6 6、ホッケンハイム、ア ルトゥル、ガイス、シュトラーセ、3 0 |

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】

ポリイソシアネートを製造する方法であって、
 a) アミンをホスゲンと反応させる工程、
 b) 塩化水素、余剰のホスゲン及び適宜溶媒を、反応混合物から除去する工程、
 c) 工程 b) で得られた液体混合物を、液相と気相に分離する工程、
 d) 工程 c) で得られた気相を後処理し、ポリイソシアネートを得る工程、
 を含み、
工程 c) を螺旋管蒸発器で行うことを特徴とする製造方法。

【請求項 2】

工程 b) で得られた混合物を、工程 c) の前に加圧下で予熱し、工程 c) 用の装置への供給時に減圧することを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

分離器内における工程 c) 用の装置の下流の圧力が、5 ~ 2 0 0 ミリバールである請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

分離器内における工程 c) 用の装置の下流の圧力が、5 ~ 3 0 ミリバールである請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

工程 c) 用の装置の出口の温度が 1 0 0 ~ 3 0 0 である請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に

記載の方法。

【請求項 6】

工程 c) 用の装置の出口の温度が 130 ~ 250 である請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

工程 c) で得られた気相を凝縮し、工程 d) において蒸留に付すことを特徴する請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

工程 c) で得られた液相を熱処理する請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

熱処理を、容器、パドルドライヤー、攪拌タンク、管型反応器、螺旋管蒸発器、熱交換器、塔底、押出機及び混練機で行う請求項 8 に記載の方法。

【請求項 10】

熱処理を螺旋管蒸発器で行う請求項 9 に記載の方法。

【請求項 11】

熱処理を 120 ~ 250 で行う請求項 9 又は 10 に記載の方法。

【請求項 12】

熱処理を 150 ~ 240 で行う請求項 9 ~ 11 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 13】

工程 c) で得られた液相を、薄膜蒸発器又はショートパス蒸発器に送る請求項 1 ~ 12 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 14】

工程 c) で得られた液相を加水分解に付し、そこで回収したアミンを工程 a) に再循環させる請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 15】

ポリイソシアネートが、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート及びヘキサメンチレンジイソシアネートからなる群より選択される請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 16】

ポリイソシアネートがトリレンジイソシアネートである請求項 1 ~ 15 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はイソシアネートの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

二官能性及び多官能性イソシアネート（以下、ポリイソシアネートとも称する）、例えば、トリレンジイソシアネート（TDI）、ジフェニルメタンジイソシアネート（MDI）、イソホロンジイソシアネート（IPDI）又はヘキサメンチレンジイソシアネート（HDI）は、ポリウレタンの製造に重要な出発化合物である。

【0003】

ジ及びポリイソシアネート並びにこれらの製造方法は、以前から知られており多くの文献に記載されている。TDI、MDI、IPDI 又は HDI 等のイソシアネートの公知の製造方法は、通常、対応するアミンのホスゲン化と、これに次ぐ塩化水素と余剰のホスゲンの除去を基礎とする。粗イソシアネート / 溶媒混合物は、次に、溶媒と不必要的低沸点物及び高沸点物を除去するために多段式の後処理に付される。イソシアネートの製造のために使用する溶媒は、好ましくは塩化芳香族炭化水素（例えば、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン）又は芳香族炭化水素（例えば、トルエン、キシレン又はベンゼン）である。イソシアネートを製造するため、工業的スケールで実施されている

10

20

30

40

50

様々な方法が、例えば非特許文献 1 に記載されている。

【0004】

上述した方法の欠点は、比較的多くの滞留時間が純粋生成物の蒸留の過程で存在するが、これにより価値ある生成物から高沸点物の形成が促進することである。更に、上述した方法の過程において、反応において生成する高沸点の副生成物を後処理に付すと、価値あるイソシアネート生成物から更なる高沸点物の生成が促進することである。

【0005】

従って、例えばトリレンジアミン（TDA）からTDIの製造過程において、収率は通常約95%にすぎない。

【0006】

これら派生的な成分はイソシアネートと反応する性質を有し、これによりイソシアネート／副生成物混合物中のイソシアネートの割合を減少させる性質を有する。この困難な取扱い及びこのような残渣の典型的組成は、例えば特許文献1で述べられている。

【0007】

特許文献2では、例えばイソシアネート／高沸点混合物（ストリーム1）からイソシアネートの2段階で除去する方法が記載されている。ストリーム2（底部生成物）及び3（蒸留物）は、20:1~1:1の重量比で分離される。すなわち、ストリーム1の50%しか底部を通して取り除くことができない。この溶液は濃縮され、混練機に汲み上げられ、そこで更に濃縮される。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】DE 1 0 2 6 0 0 9 3 A 1

【特許文献2】WO 2 0 0 4 / 0 4 5 6 7 5 9

【特許文献3】US 3 1 4 0 3 0 5

【特許文献4】DE 1 9 8 2 7 8 5 2 A 1

【特許文献5】DE 4 1 4 2 7 6 9 A 1

【特許文献6】DE 4 1 2 7 5 1 4 A 1

【非特許文献】

【0009】

【非特許文献1】Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry

【非特許文献2】Chem. Ing. Tech (68), 1996

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明の目的は、高収率で製造することができるポリイソシアネートの製造方法であって、特に、粗イソシアネート混合物の後処理において収率が低下することを回避したポリイソシアネートの製造方法を改良することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

驚くべきことに、溶媒及び低沸点物を除去するための実際の蒸留過程の前又はその間に、粗イソシアネート混合物に既に存在する高沸点化合物、例えば尿素やホスゲン化により生成した尿素の変換生成物、すなわち、カルボジイミド、イソシアヌレート、ウレトジオノンを好適な装置で除去した場合に、上述した収率の減少を効果的に低減することができる。更に、好適な事前濃縮により、イソシアネートを含む高沸点成分の一部の解離させてイソシアネートに戻すことができる。その結果、第一に、底部からの収率の損失を効果的に低減させることができ、第二に、今までの方法と比べて、底部生成物は流動性を維持しているので蒸発率が高くて容易に送ることができる。更に、これにより、後処理の過程において、単量体のイソシアネートが高沸点化合物に加えられることを防ぎ、これにより収率の低下が回避される。

10

20

30

40

50

【0012】

従って、以下の工程、

- a) アミンをホスゲンと反応させる工程、
 - b) 塩化水素、余剰のホスゲン及び適宜溶媒を、反応混合物から除去する工程、
 - c) 工程 b) で得られた液体混合物を、液相と気相に分離する工程、
 - d) 工程 c) で得られた気相を後処理し、ポリイソシアネートを得る工程、
- を含み、工程 c) を螺旋管蒸発器で行うポリイソシアネートの製造方法を提供する。

【発明を実施するための形態】

【0014】

例えば、工程 c) で行うように、価値ある生成物から低沸点物を除去するために、1回以上の蒸発工程を行うことが好ましい。例えば特許文献3には、反応で生成する高沸点物を除去するために薄膜蒸発器を使用する方法が記載されている。しかしながら、記載された方法の欠点は、例えばメンテナンスの必要性が増加することによって作動及び稼働に費用がかかる比較的複雑な装置構造であることである。また、例えば、流下液膜式蒸発器を使用することも考えられる。しかしながら、流下液膜式蒸発器を使用した場合には副生成物が薄膜蒸発器よりも著しく増加することである。その理由は、ポンプ式循環システムを備える装置の稼働が必要となること及びその結果生じる滞留時間にある。更に、流下液膜式蒸発器は所定の粘度以下でしか稼働しないために、底部生成物の量及びイソシアネートの損失は著しく増加する。

【0015】

上述した欠点は、螺旋管蒸発器を使用することにより回避することができる。

【0016】

従って、工程 c) は、螺旋管蒸発器内で行う。螺旋管蒸発器は、例えば、特許文献4と非特許文献2のP706～710に記載されている。螺旋管蒸発器は、複数開旋回した螺旋状に巻かれた管であり、外部から管を加熱することにより溶液の濃縮を行う。入口において、供給物の過熱、及び減圧により、二相の混合物を螺旋管蒸発器に導入する。螺旋状に巻かれた管内で蒸発させた結果、流量の多い2相流が急速に発生し、これにより極めて高い熱伝導係数が達成される。更に、壁における高いせん断力によりひき起こされる管の実質的な自己洗浄が達成される。装置内における滞留時間は極めて少ない。出口において、2相の流体を分離器、例えば重力分離器又は遠心分離機で分離する。

【0017】

工程 c) 用の装置の下流の圧力、即ち、分離器内の圧力は、5～200ミリバール、特に5～30ミリバールである。

【0018】

工程 c) 用の装置の出口の温度、即ち、分離器内の温度は、100～300、特に130～250である。

【0019】

本発明に係る方法の有利な実施の形態では、工程 b) で得られた混合物を、工程 c) の前に、加圧下において予熱し、工程 c) 用の装置に導入するときに減圧する。これは、以下、予熱器と称する装置で行う。予熱器は熱交換器が好ましい。好適な予熱器は、例えば、管束(tube bundle)装置、プレート式熱交換器、スパイラル式熱供給器又は二重管式熱交換器である。このような装置の選択、構造及びデザインは、当業者に知られている。

【0020】

予熱器及び螺旋管蒸発器は流体で加熱することができる；熱媒体(例えば、熱油)で加熱することも同様に可能である。全過程において熱的に一体化した方法も考えられる。

【0021】

予熱器内のいずれの場所においても蒸発が起きないように予熱器内の条件を選択しなければならない。過熱した混合物が予熱器から工程 c) の装置に入るときに減圧する。これにより2相の混合物が生成する。この混合物を工程 c) 用の装置に供給し、ここで更に熱を加えることにより濃縮する。特に、螺旋管蒸発器を使用する場合、その形状、合計流量

10

20

30

40

50

及び管内で減圧した後のガスの割合を選択することにより、波状膜流 (wavy film flow) を達成することができる。

【 0 0 2 2 】

達成すべき蒸発率及びこれによる底部生成物中の価値ある生成物の濃度は、加熱する温度及び工程 c) の圧力、好ましくは分離器内の圧力の選択により通常は決められ、例えば実験により決定される。

【 0 0 2 3 】

工程 c) の後に蒸気と液体を互いに分離する。これは例えば、下流の分離器内で行うことができる。蒸気は、例えば、分離器の下流に連結した凝縮器内で凝縮することができ、工程 d) 、特に精製蒸留に送られる。この混合物はここで後処理を受けて純粋なイソシアネートが生成する。10

【 0 0 2 4 】

更に凝縮工程を行わずに、工程 d) の精製蒸留工程に直接送ることも原理としては同様に可能である。

【 0 0 2 5 】

粘度が蒸発率に依存する底部生成物は、例えば、大口ギアポンプにより処理工程 c) から排出することができる。

【 0 0 2 6 】

通常、達成される蒸発率に応じて、底部生成物、すなわち液相は、イソシアネート及びイソシアネートの解離可能な留分、特に高分子量の残留物と共有結合したウレトジオン及びイレントンイミンをなお含んでいる。その結果起こる収率の低下は、特に更なる蒸発濃縮工程において、底部生成物を熱処理することにより低減することができる。これは、例えば螺旋管蒸発器において別の蒸発濃縮をすることにより行うことができる。機械的に拭き取る (wiped) 装置の使用も考えられる。例えば、薄膜蒸発器又はショートパス (short-path) 蒸発器である。この場合、得られた残渣又は底部生成物に最初の濃縮工程から流動力 (flow aids) を加えることが必要であり得る。例えば、特許文献 5 には、ビチューメンの使用方法が記載され、特許文献 6 には、MDI 又は PMDI を流動力として使用する方法が記載されている。同様に、いわゆる List ニーダー又は List デガッサーも原理としては考えられる。適宜、1つ又は両方の蒸発工程の間又は後に、遅延ゾーン (delay zone) 、例えば容器、パドルドライヤー、攪拌タンク、管型反応器、螺旋管蒸発器、熱交換器、塔底、押出機又は混練機、特に螺旋管式蒸発器を設けて、解離を促すことも可能である。上記の例における滞留時間は、120 ~ 250 、特に 159 ~ 240 度、且つ、1ミリバール ~ 10 バール流動力に応じた圧力において、0.5 ~ 5 時間が好ましい。20

【 0 0 2 7 】

底部生成物をこの工程から取り除き、利用に付すことができる。しかしながら、純粋なイソシアネート及び / 又は底部生成物に存在し、この中から容易に回収することができるイソシアネートがこの実施態様で取り除かれるので、あまり好ましくない。

【 0 0 2 8 】

残留底部生成物（通常、重合体の状態で存在するカルボジイミド及び多環式塩素化副生成物）は、例えば埋め立てや焼却処分により処分してよい。好ましくは、次の工程でこれらを対応するアミンに加水分解することが可能である。回収したアミンは、好ましくは、ホスゲン化に再利用するか、アルキレンオキシドと反応させて、ポリエーテルアルコールを生成することができる。40

【 0 0 2 9 】

上述したように、本発明に係る方法は、ホスゲン化により製造する全てのイソシアネートについて採用することができる。トリレンジイソシアネート (TDI) 、ジフェニルメタンジイソシアネート (MDI) 、イソホロンジイソシアネート (IPDI) 又はヘキサメチレンジイソシアネート (HDI) の製造において、特に TDI の製造において使用することが好ましい。50

【0030】

螺旋管蒸発器を使用する本発明に係る方法の基本原理を、図1に一般的形態で示す。粗イソシアネート溶液をポンプ(1)で予熱器(2)に送り、加圧下で予熱する。このために、圧力保持バルブ(3)の圧力を、予熱器の何れかの場所で蒸発が起きないように調節する。螺旋管蒸発器(4)の上流の圧力を過熱した混合物を、圧力保持バルブ(3)において減圧し、二相の混合物を生成する。この混合物は螺旋管蒸発器(4)を通り、更に熱を加えることによりそこで濃縮する。その結果、液膜の激しい混合が起こるので、その膜の温度及び濃度勾配が効率的に低下する。更に、高いせん断応力が壁部に存在するので、加熱した壁の堆積物の増加が効果的に防止される。達成すべき蒸発率及び底部生成物中の価値ある生成物の濃度は、加熱する温度により決められ、例えば、実験によって決定する。下流の分離器(5)において、蒸気と液体を互いに分離し、蒸気を凝縮器(6)で凝縮させ、下流のコレクター(7)に送られて精製蒸留する。

【0031】

濃縮は、分離器内の圧力が2~100ミリバール、好ましくは5~30ミリバールにおいて行う。予熱器と螺旋管蒸発器の出口の温度は、100~300、好ましくは130~250である。

【0032】

蒸発率(=流入する流体の流量に対する蒸気の流量)は、好ましくは85~99質量%、より好ましくは90~98質量%である。

【0033】

本発明を以下の実施例により詳細に説明する。

【実施例】

【0034】

実施例1(非発明)

TDAとホスゲンからTDIを合成した。反応液には、77%のTDI、20%のクロロベンゼン及び3%の不揮発性残渣が含まれていた。トルエン溶媒を頂部から取り除き、TDIは、塔K1(底部温度160)と塔K2(底部温度170)の2段階でそれぞれ底部から取り除いた。塔K3(底部温度150)において、TDIを頂部から取り除き、重質の生成物を濃縮状態で底部から取り除き、パドルドライヤー(List反応器)で濃縮した。この方法のTDIの収率は95w/w%であった。3つの塔底K1、K2及びK3の平均熱応力は、4時間の累積滞留時間で160であった。塔底において、熱応力のために収率が3.5w/w%低下し、それに関連する収率が、イソシアヌレートの生成の結果として低下した。

【0035】

K3の底部の粘度は130において約800mPas(25w%TDI)であった。

【0036】

実施例2(発明)

実施例1のようにTDAとホスゲンからTDIを合成した。反応液は、77%のTDI、20%のクロロベンゼン及び3%の不揮発性残渣を含んでいた。螺旋管蒸発器W1において、TDIと溶媒をK1の頂部の上流から取り除いた。濃縮率は96.5%であった。分離器内の圧力は5ミリバールであった。この過程の収率はこの時点で96.2%であった。80に冷却した底部生成物の粘度は、400mPas(20w%TDI)しかなかつたので処理が容易であった。

【0037】

実施例1に記載の条件下で稼働する塔K1とK2の2段階で再度、溶媒を頂部から取り除き、TDIを底部から取り除いた。同様に、実施例1に記載の条件下で作用する塔K3において、TDIを頂部から取り除き、非常に少量のTDIと重質生成物を、濃縮状態でK3の底部から取り除き、螺旋管蒸発器の残渣と共にパドルドライヤー(List反応器)で濃縮した。K1、K2及びK3の塔底において、派生的成分の濃度は非常に低かったので、収率を低下させる重質生成物の更なる生成は起こらなかった。

10

20

30

40

50

【0038】

螺旋管蒸発器の底部生成物を、240、40ミリバールで混練反応器（Lis t 反応器）に送った。滞留時間は約2～3時間であった。供給物には20%のTDI及び80%の蒸発残渣が含まれていた。混練反応器の出口の固体物においては、使用した量の40%を含む残渣のみが得られた。蒸発物は99w/w%を超えるTDIを含んでいた。

【0039】**実施例3（発明）**

TDIを、実施例1のようにTDAとホスゲンから合成した。反応液には、77%のTDI、20%のクロロベンゼン及び3%の不揮発性残渣が含まれていた。螺旋管蒸発器W1において、TDIと溶媒を頂部から取り除いた。濃縮率は96.5%であった。分離器内の圧力は5ミリバールであった。この方法の収率はこの時点で96.2%であった。80まで冷却した底部生成物の粘度は、400mPas(20w%TDI)しかなかったので処理が容易であった。

【0040】

実施例1に記載の条件下で稼働する塔K1とK2の2段階で再度、溶媒を頂部から取り除き、TDIを底部から取り除いた。同様に、実施例1に記載の条件下で作用する塔K3において、TDIを頂部から取り除き、非常に少量のTDIと重質生成物を濃縮状態でK3の底部から取り除き、螺旋管蒸発機の残渣と共に蒸気分離器を備える循環蒸発器内で濃縮した。K1、K2及びK3の塔底において、派生的成分の濃度は非常に低かったので、重質生成物の更なる生成は起こらなかった。

【0041】

循環蒸発機における滞留時間は約1.5時間であった。底部の温度は150であった。供給物には20%のTDIと80%の蒸発残渣が含まれていた。蒸発器の入口において、ジクロロベンゼンを用いて1:1w/wで残渣を希釈した。

【0042】

循環蒸発機の頂部において、ジクロロベンゼンとTDIの混合物を取り除いた。循環蒸発機の底部において、TDIと残渣の混合物を取り除いた。
熱処理の結果、残渣の20～25w/w%がTDIに変換された。

【0043】**実施例4**

TDIを、実施例1のようにTDAとホスゲンから合成した。反応液には、77%のTDI、20%のクロロベンゼン及び3%の不揮発性残渣が含まれていた。螺旋管蒸発器W1において、TDIと溶媒を頂部から取り除いた。濃縮率は96.5%であった。分離器内の圧力は5ミリバールであった。この方法の収率はこの時点で96.2%であった。80まで冷却した底部生成物の粘度は、400mPas(20w%TDI)しかなかったので処理が容易であった。

【0044】

実施例1に記載の条件下で稼働する塔K1とK2の2段階で再度、溶媒を頂部から取り除き、TDIを底部から取り除いた。同様に、実施例1に記載の条件下で作用する塔K3において、TDIを頂部から取り除き、非常に少量のTDIと重質生成物を濃縮状態でK3の底部から取り除き、螺旋管蒸発機の残渣と共に蒸気分離器を備える循環蒸発機内で濃縮した。K1、K2及びK3の塔底において、派生的成分の濃度は非常に低かったので、重質生成物の更なる生成は起こらなかった。

【0045】

循環蒸発機における滞留時間は約1.5時間であった。底部の温度は150であった。供給物は、20%のTDIと80%の蒸発残渣を含んでいた。蒸発機の入口において、ジブチルフタレートを用いて1:1w/wで残渣を希釈した。

【0046】

循環蒸発器の頂部において、TDIを取り除いた。循環蒸発器の底部において、TDIとジブチルフタレートの混合物を取り除いた。

10

20

30

40

50

熱処理の結果、残渣の 20 ~ 25 w / w % が T D I に変換された。

フロントページの続き

(72)発明者 ポック , ミヒヤエル

ドイツ、6 7 1 5 2、ルペルツベルク、ザンクト - マルティン - シュトラーセ、2 9

(72)発明者 フィーネ , マルティン

ドイツ、6 7 1 5 0、ニーダーキルヒエン、イム、ブリュール、2 0

(72)発明者 シュトレファー , エックハルト

ドイツ、6 8 1 6 3、マンハイム、カール - クンツ - ヴェーク、9

審査官 今井 周一郎

(56)参考文献 米国特許第0 5 9 6 2 7 2 8 (U S , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , DB名)

C 0 7 C 2 6 3 / 1 0

C 0 7 C 2 6 5 / 1 4