

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Oktober 2010 (28.10.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/121990 A3

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/62 (2006.01) C07C 211/55 (2006.01)
C07C 209/78 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/055126

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. April 2010 (19.04.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09158207.2 20. April 2009 (20.04.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STROEFER, Eck-
hard [DE/DE]; Karl-Kuntz-Weg 9, 68163 Mannheim
(DE). THIELE, Kai [DE/BE]; Walenhoek 74, B-2040
Antwerpen 4 (BE). ZOELLINGER, Michael [DE/DE];
Schellingstr. 8, 73054 Eisligen (DE). MOORS, Johnny
[BE/BE]; Sint-Annaboomstraat 110, B-2070 Zwijndrecht
(BE). SPEIER, Jon S. [US/US]; 11096 Lake Estates, Ba-
ton Rouge, Louisiana 70810 (US).

(74) Anwalt: ELLWANGER, Arndt; Ellwanger und Kern
Patentanwälte, Friedrichsplatz 9, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI,
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,
GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recher-
chenberichts:

23. Dezember 2010

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING METHYLENE DIPHENYL DIAMINE (MDA) VIA THE AMINAL STAGE

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHYLENDIPHENYLDIAMIN (MDA) ÜBER DIE STUFE
DES AMINALS

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing methylene diphenyl diamine (MDA) comprising the following steps a) to c): a) converting formaldehyde and aniline to an aminal, (b) removing water from the aminal obtained in step a), whe-
rein a water content of 0 to 5 wt. % relative to the aminal is set, and c) adding an acid catalyst to the aminal with a water content
of 0 to 5 wt. %, characterized in that in step a) formaldehyde is used as a highly concentrated formaldehyde with a CH₂O content
> 50 wt. % and the formaldehyde is produced by the oxidative dehydrogenation of methanol.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von von Methylen-diphenyldiamin (MDA) umfas-
send die folgenden Schritte a) bis c): a) Umsetzung von Formaldehyd und Anilin zu Aminal b) Entfernen von Wasser aus dem in
Schritt a) erhaltenem Aminal, wobei ein Wassergehalt von 0 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Aminal eingestellt wird, und c) Zuga-
be eines sauren Katalysators zum Aminal mit einem Wassergehalt von 0 bis 5 Gew.-%, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt a)
Formaldehyd als hochkonzentrierter Formaldehyd mit einem CH₂O-Gehalt > 50 Gew.-% eingesetzt und der Formaldehyd durch
oxidative Dehydrierung aus Methanol hergestellt wird.



WO 2010/121990 A3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/055126

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C209/62 C07C209/78 C07C211/55
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2004 300085 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC) 28 October 2004 (2004-10-28)	1-6
Y	paragraph [0016] - paragraph [0025]; example 1	7-10
Y	----- WO 2004/078678 A2 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG NEVEN [DE]; HASSE HANS [DE];) 16 September 2004 (2004-09-16) cited in the application claim 1	7
Y	----- WO 2005/077877 A1 (BASF AG [DE]; RUMPF BERND [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG ORTMUND [D] 25 August 2005 (2005-08-25) cited in the application claim 1	8
	----- -/--	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 2010

Date of mailing of the international search report

29/10/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Steinreiber, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/055126

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2004/078691 A1 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; GRUETZNER THOMAS [DE]; HASSE HANS) 16 September 2004 (2004-09-16) cited in the application claim 1	9
Y	WO 2004/078690 A1 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG NEVEN [DE]; STEINBRENNER ULR) 16 September 2004 (2004-09-16) cited in the application claim 1	10
X	EBERHARDT C ET AL: "Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, [Online] vol. 27, no. 2, 1 January 1894 (1894-01-01), pages 1804-1815, XP007915041 Retrieved from the Internet: URL:10.1002/cber.189402702128> [retrieved on 2006-01-28] page 1805 - page 1806 page 1810	1-6
X	WO 01/97969 A1 (ENI SPA [IT]; ENICHEM SPA [IT]; ENITECNOLOGIE SPA [IT]; PEREGO CARLO [I]) 27 December 2001 (2001-12-27) examples 1,4	1-6
X	EP 0 509 309 A2 (BAYER AG [DE]) 21 October 1992 (1992-10-21) column 6, line 12 - line 15; claim 1; example 1 column 6, line 41 - line 48	1-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/055126

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 2004300085	A	28-10-2004	NONE	
WO 2004078678	A2	16-09-2004	AT 389628 T CN 1756731 A DE 10309289 A1 EP 1606241 A2 JP 2006519172 T KR 20050106075 A US 2006211841 A1	15-04-2008 05-04-2006 16-09-2004 21-12-2005 24-08-2006 08-11-2005 21-09-2006
WO 2005077877	A1	25-08-2005	CN 1918102 A DE 102004006649 A1 EP 1723094 A1 JP 2007522168 T KR 20060110360 A US 2007135660 A1	21-02-2007 01-09-2005 22-11-2006 09-08-2007 24-10-2006 14-06-2007
WO 2004078691	A1	16-09-2004	AU 2004218302 A1 BR PI0408031 A CA 2517564 A1 CN 1756732 A DE 10309286 A1 EP 1601639 A1 JP 2006515342 T KR 20050106071 A MX PA05009237 A US 2006084827 A1	16-09-2004 14-02-2006 16-09-2004 05-04-2006 16-09-2004 07-12-2005 25-05-2006 08-11-2005 19-10-2005 20-04-2006
WO 2004078690	A1	16-09-2004	CN 1756730 A DE 10309288 A1 EP 1606240 A1 JP 2006515325 T KR 20050106070 A US 2006185513 A1	05-04-2006 16-09-2004 21-12-2005 25-05-2006 08-11-2005 24-08-2006
WO 0197969	A1	27-12-2001	AT 368516 T AU 8387801 A BR 0112284 A CN 1437507 A DE 60129696 T2 EP 1294481 A1 IT MI20001404 A1 JP 2003535687 T PT 1294481 E US 2004092772 A1	15-08-2007 02-01-2002 13-05-2003 20-08-2003 30-04-2008 26-03-2003 24-12-2001 02-12-2003 02-11-2007 13-05-2004
EP 0509309	A2	21-10-1992	BR 9201321 A CA 2065643 A1 DE 4112131 A1 ES 2065099 T3 JP 3219835 B2 JP 5140050 A US 5196591 A	01-12-1992 14-10-1992 15-10-1992 01-02-1995 15-10-2001 08-06-1993 23-03-1993

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C209/62 C07C209/78 C07C211/55
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	JP 2004 300085 A (MITSUI TAKEDA CHEMICALS INC) 28. Oktober 2004 (2004-10-28)	1-6
Y	Absatz [0016] - Absatz [0025]; Beispiel 1 -----	7-10
Y	WO 2004/078678 A2 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG NEVEN [DE]; HASSE HANS [DE];) 16. September 2004 (2004-09-16) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	7
Y	WO 2005/077877 A1 (BASF AG [DE]; RUMPF BERND [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG ORTMUND [D] 25. August 2005 (2005-08-25) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 ----- --/--	8

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/10/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Steinreiber, J

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2004/078691 A1 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; GRUETZNER THOMAS [DE]; HASSE HANS) 16. September 2004 (2004-09-16) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	9
Y	WO 2004/078690 A1 (BASF AG [DE]; STROEFER ECKHARD [DE]; LANG NEVEN [DE]; STEINBRENNER ULR) 16. September 2004 (2004-09-16) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	10
X	EBERHARDT C ET AL: "Ueber einige Condensationsproducte aromatischer Amine mit Formaldehyd in alkalischer Lösung" BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT, VERLAG CHEMIE. WEINHEIM, DE, [Online] Bd. 27, Nr. 2, 1. Januar 1894 (1894-01-01), Seiten 1804-1815, XP007915041 Gefunden im Internet: URL:10.1002/cber.189402702128> [gefunden am 2006-01-28] Seite 1805 - Seite 1806 Seite 1810	1-6
X	WO 01/97969 A1 (ENI SPA [IT]; ENICHEM SPA [IT]; ENITECNOLOGIE SPA [IT]; PEREGO CARLO) 27. Dezember 2001 (2001-12-27) Beispiele 1,4	1-6
X	EP 0 509 309 A2 (BAYER AG [DE]) 21. Oktober 1992 (1992-10-21) Spalte 6, Zeile 12 - Zeile 15; Anspruch 1; Beispiel 1 Spalte 6, Zeile 41 - Zeile 48	1-6

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/055126

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2004300085 A	28-10-2004	KEINE	
WO 2004078678 A2	16-09-2004	AT 389628 T	15-04-2008
		CN 1756731 A	05-04-2006
		DE 10309289 A1	16-09-2004
		EP 1606241 A2	21-12-2005
		JP 2006519172 T	24-08-2006
		KR 20050106075 A	08-11-2005
		US 2006211841 A1	21-09-2006
WO 2005077877 A1	25-08-2005	CN 1918102 A	21-02-2007
		DE 102004006649 A1	01-09-2005
		EP 1723094 A1	22-11-2006
		JP 2007522168 T	09-08-2007
		KR 20060110360 A	24-10-2006
		US 2007135660 A1	14-06-2007
WO 2004078691 A1	16-09-2004	AU 2004218302 A1	16-09-2004
		BR PI0408031 A	14-02-2006
		CA 2517564 A1	16-09-2004
		CN 1756732 A	05-04-2006
		DE 10309286 A1	16-09-2004
		EP 1601639 A1	07-12-2005
		JP 2006515342 T	25-05-2006
		KR 20050106071 A	08-11-2005
		MX PA05009237 A	19-10-2005
		US 2006084827 A1	20-04-2006
WO 2004078690 A1	16-09-2004	CN 1756730 A	05-04-2006
		DE 10309288 A1	16-09-2004
		EP 1606240 A1	21-12-2005
		JP 2006515325 T	25-05-2006
		KR 20050106070 A	08-11-2005
		US 2006185513 A1	24-08-2006
WO 0197969 A1	27-12-2001	AT 368516 T	15-08-2007
		AU 8387801 A	02-01-2002
		BR 0112284 A	13-05-2003
		CN 1437507 A	20-08-2003
		DE 60129696 T2	30-04-2008
		EP 1294481 A1	26-03-2003
		IT MI20001404 A1	24-12-2001
		JP 2003535687 T	02-12-2003
		PT 1294481 E	02-11-2007
		US 2004092772 A1	13-05-2004
EP 0509309 A2	21-10-1992	BR 9201321 A	01-12-1992
		CA 2065643 A1	14-10-1992
		DE 4112131 A1	15-10-1992
		ES 2065099 T3	01-02-1995
		JP 3219835 B2	15-10-2001
		JP 5140050 A	08-06-1993
		US 5196591 A	23-03-1993