

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-282666

(P2006-282666A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int.Cl.

C07C 209/78

(2006.01)

C07C 211/50

(2006.01)

F I

C07C 209/78

C07C 211/50

テーマコード (参考)

4H006

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2006-90834 (P2006-90834)
 (22) 出願日 平成18年3月29日 (2006.3.29)
 (31) 優先権主張番号 102005014244.3
 (32) 優先日 平成17年3月30日 (2005.3.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346
 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
 Bayer Material Science AG
 ドイツ連邦共和国デー51368レーフ
 エルクレーゼン
 (74) 代理人 100062144
 弁理士 青山 稔
 (74) 代理人 100083356
 弁理士 柴田 康夫
 (74) 代理人 100104592
 弁理士 森住 憲一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミン並びにジ-及び/又はポリイソシアネートの製造方法

(57) 【要約】

【課題】望ましくない異性体、同族体又は副生物の生成を防止又は抑制できる、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンの簡単で経済的な製造方法を提供する。

【解決手段】a) アニリンの第1部分を酸触媒と混合して、第1混合物を生成し、b) アニリンの第2部分をホルムアルデヒドと混合して、第2混合物を生成し、c) 工程a)の混合物と工程b)の混合物を混合して、第3混合物を生成し、d) 工程c)の混合物を反応させて、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンを生成する。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) アニリンの第 1 部分を酸触媒と混合して、第 1 混合物を生成し、
 b) アニリンの第 2 部分をホルムアルデヒドと混合して、第 2 混合物を生成し、
 c) 工程 a) の混合物と工程 b) の混合物を混合して、第 3 混合物を生成し、
 d) 工程 c) の混合物を反応させて、ジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリアミンを生成する

ことを含んでなる、ジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリアミンの製造方法。

【請求項 2】

a) アニリンの第 1 部分を酸触媒と混合して、第 1 混合物を生成し、
 b) アニリンの第 2 部分をホルムアルデヒドと混合して、第 2 混合物を生成し、
 c) 工程 a) の混合物と工程 b) の混合物を混合して、第 3 混合物を生成し、
 d) 工程 c) の混合物を反応させて、ジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリアミンを生成し、
 e) 工程 d) で生成したジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリアミンをホスゲン化して、ジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリイソシアネートを生成する、
 ジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリイソシアネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、酸触媒の存在下にアニリンをホルムアミドと反応させてジフェニルメタン系のジ - 及び / 又はポリアミン (MDA) を製造する方法であって、アニリンの第 1 部分を酸触媒と混合し、アニリンの第 2 部分をホルムアミドと混合し、これらの混合物を相互に混合し、反応させることからなる方法に関する。

【背景技術】

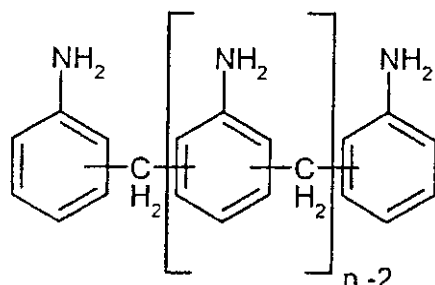
【0002】

MDA の製造方法は、一般的に知られており、通例、連続、半連続又は不連続法により、酸触媒の存在下に、アニリンをホルムアミドと反応させることにより、行われている。このような方法は、多くの特許及び出版物に記載されている (例えば、H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974), M. V. Moore: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 第3版, New York, 2, 338-348 (1978) 参照)。

【0003】

ジフェニルメタン系のポリアミン (MDA) は、下記：

【化 1】



40

(式中、 n は 2 以上の自然数を表す。)

で示されるアミン又はアミン混合物を意味すると理解されている。

【0004】

アニリン及びホルムアルデヒドの反応では、 CH_2 基がアニリンの芳香環を 2 位及び / 又は 4 位及び / 又は 6 位で置換することができるので、通常、異性体の混合物が生成する。更に、この反応では、アニリンの n 分子がホルムアルデヒドの $(n - 1)$ 分子と反応して、鎖長 n のポリアミンを形成するので、同族体の混合物が生成する。異性体及び同族体

50

混合物の組成は、反応条件及び使用する反応体の組成により変化する。一般に、反応性生成物中の 4, 4' - MDA (n = 2) の含有量が高い方が望ましい。

【0005】

4, 4' - MDA に有利なように選択率を向上するために、多数の方法が知られている。例えば、反応混合物中の酸触媒の濃度の増加、アニリン過剰量の増大及び低い反応温度により、4, 4' - MDA の収率が増す。例えば、DE-A-1 643 449 は、予め酸と反応させたアニリンをホルムアミドと反応させることにより、4, 4' - MDA を高含量で含む MDA を製造することを記載しており、プロトン化度は少なくとも 25 %、好ましくは少なくとも 50 %、更に好ましくは 75 ~ 100 % である。DE-A-10 111 337 は、プロトン化度が 20 % 未満である MDA の製造方法を記載するが、2, 4' - 異性体の含有量が多い MDA が得られる。EP-A-1 053 222 は、高温により、2, 4' - 異性体及び 2, 2' - 異性体の含有量が多い MDA が得られることを記載している。

10

【0006】

しかしながら、4, 4' - MDA に有利なように選択率を向上するための既知の方法は全て、方法の採算性が低下するという欠点を有する。使用する酸触媒の量を高くすると、触媒は、後処理において中和により除去しなければならず、従って消耗されてしまうので、材料コストが増す。過剰量のアニリンは、空時収率を低下させ、再蒸留におけるエネルギー消費量を増加させる。より低い反応温度は、転化を完全にするために、より長い反応時間を必要とする。

【0007】

20

このような方法を産業的に実施する場合の困難性は、化学反応が非常に発熱性であり、選択率決定反応工程が非常に速いことである (H.-J. Ladwig, W. Pippel, C. Ringel, H. Oelmann, "Einfaches kinetisches Modell der Anilin-Formaldehyd-Kondensation", Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden, 38, 1989, p. 121-126)。このことは、このような反応が、反応体を十分に混合する間に既に部分的に進行しており、選択率を低下させる局所的な温度及び濃度勾配が生じ得ることを意味している。例えば、アニリン及び酸触媒を含む反応混合物とホルムアルデヒドとを混合する間に上昇した温度により、より大きいオリゴマー又はオルト異性体の含有量が増すことになる。しかしながら、混合物中の温度ピークに基づき選択率の低下を抑制するための今日までに知られている方法は、十分に効果的であるとは言えない。

30

【特許文献 1】DE-A-1 643 449

【特許文献 2】DE-A-10 111 337

【特許文献 3】EP-A-1 053 222

【非特許文献 1】H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209 (1974)

【非特許文献 2】M. V. Moore: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol. 第3版, New York, 2, 338-348 (1978)

【非特許文献 3】H.-J. Ladwig, W. Pippel, C. Ringel, H. Oelmann, "Einfaches kinetisches Modell der Anilin-Formaldehyd-Kondensation", Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden, 38, 1989, p. 121-126

【発明の開示】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の目的は、望ましくない異性体、同族体又は副生物の生成を防止又は抑制できる、MDA の簡単で経済的な製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記及び他の目的は、酸と反応させるアニリンの第 1 部分と、ホルムアルデヒドと反応させるアニリンの第 2 部分とを組み合わせることにより達成される。アニリンの第 1 部分と第 2 部分とを合わせ、反応させる。

本発明は、

50

a) アニリンの第1部分を酸触媒と混合し、
b) アニリンの第2部分をホルムアルデヒドと混合し、
c) 工程a)及びb)で生成した混合物を、相互に混合して、反応させることを含む
ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンの製造方法に関する。

【発明の効果】

【0010】

本発明の利点は、混合を工程a)、b)及びc)に分け、発生する混合熱及び反応熱全量をこれら3つの工程に分散させることである。工程a)、b)及びc)のそれぞれで生じる混合熱及び反応熱は、これら3つの工程を別個に実施せずに行う方法と比べて、小さい。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

本発明の方法は、工程c)で生成される混合物の処理量が多い、好ましくは $5\text{ m}^3/\text{hr}$ を超える、最も好ましくは $10\text{ m}^3/\text{hr}$ を超える場合に、又は工程c)で混合及び/又は反応を実施するために大きい装置(例えば、 3 m^3 を超える、最も好ましくは 5 m^3 を超える容積の装置)を用いた場合に、特に有利である。何故なら、そのような大きい装置では、表面積の容積に対する比が一般に小さくなり、従って、冷却能力が限定されるので、費用がかかる工業的手段によってしか適切に外部冷却ができないからである。

【0012】

本発明において、冷却は、反応熱を冷却ジャケットにより反応装置の壁を通して除去することにより行うことができる。使用する冷媒は、好ましくは $2\sim 45$ 、最も好ましくは $20\sim 35$ の冷却水である。また、装置に備え付けたポンプ循環系及び熱交換器を有する反応装置を使用することもできる。更に、装置に備え付けた減圧システム及び熱交換器(蒸発冷却)を有する反応装置も使用することができる。これらの冷却手段の1つ又は組み合わせを使用することができる。本発明では、利用できる総冷却能力は、反応器の壁面、循環系に組み込まれた熱交換器及び蒸発システムに組み込まれた熱交換器の冷却能力からなる。

20

【0013】

とりわけ、工程a)及びb)において選択率決定反応は進行しないことが有利である。放出される反応熱のために工程a)及びb)それぞれで生じ得る温度の上昇は、選択率の低下を招かない。工程a)及びb)それぞれでの反応熱は、例えば冷却により除去でき、工程a)及びb)からの混合物は、低い温度で混合工程c)に供給することができる。

30

【0014】

工程a)における混合に適した温度は、 $0\sim 100$ 、好ましくは $20\sim 95$ の範囲にある。工程b)における混合に適した温度は、 $20\sim 100$ 、好ましくは $40\sim 100$ 、最も好ましくは $60\sim 95$ の範囲にある。選択率決定反応は、工程c)での混合中又は混合後にのみ進行する。工程c)における混合に適した温度は、 $20\sim 250$ の範囲にある。好ましくは、工程c)での混合中、温度は、 $20\sim 100$ 、より好ましくは $20\sim 80$ 、最も好ましくは $20\sim 60$ の範囲で維持される。これは、外部冷却により及び/又は使用する混合物(工程a)及びb)で調製された混合物)の温度調節により、達成することができる。工程a)で調製した混合物は、好ましくは $15\sim 100$ 、より好ましくは $20\sim 60$ の温度で使用される。工程b)で調製した混合物は、好ましくは $40\sim 130$ 、より好ましくは $50\sim 100$ の温度で使用される。その後、所望により $20\sim 100$ 、好ましくは $30\sim 95$ の温度での $0\sim 100$ 分間の予備反応時間の後、温度を、連続的又は段階的に、 $90\sim 250$ 、好ましくは $100\sim 160$ の最終温度まで、上昇させる。

40

【0015】

本発明の方法は、熱の除去に要する装置の経費が小さいので、上記のように大規模で特に有利に実施できる。これに関して、工程a)、b)及びc)の全体で必要とされる冷却能力は、好ましくは 500 kW 超、最も好ましくは 1000 kW 超である。選択率を決定

50

しない工程 a) 及び b) は、それぞれ、好ましくは 20 ~ 90 及び 60 ~ 95 で実施されるが、選択率決定工程 c) は、所定の冷却水温度 20 ~ 35 において、好ましくは 20 ~ 60 のより低い温度で実施される。その結果、特定の冷却能力に対し、より小さい熱交換器面積を有する熱交換器で十分である。本発明の方法において、工程 a)、b) 及び c) に必要な熱交換器面積は、これら工程を別個に実施せず、全ての熱をより低い温度で、かつ冷媒からのより小さい温度差で除去しなければならない方法における熱交換面積よりも小さくてよい。

【0016】

全体の反応時間は、通常 30 ~ 750 分、好ましくは 50 ~ 300 分、最も好ましくは 90 ~ 180 分である。本発明の重要な利点は、工程 c) で放出される残余反応熱は、選択率を決定しない工程 a) 及び b) において反応熱の他の部分が既に放出されているので、全反応熱の一部にすぎないことである。従って、混合における温度ピークの結果としての副反応を、効果的に抑制することができる。この効果は、上記のように本発明の方法を大規模に実施する場合、混合に使用する装置に費用がかからないから、特に有利である。

10

【0017】

本発明の方法は、通常、連続的、半連続的又は不連続的（バッチ式）に実施することができる。工程 c) での反応を実施するのに適した装置は、例えば、攪拌式反応器、管型反応器、反応器中の滞留時間特性に影響を与える邪魔板、例えば孔あきトレー付き管型反応器である。複数の反応器の組み合わせも適している。絶対反応圧力は、通常 1 ~ 1000 kPa (0.01 ~ 10 バール)、好ましくは 3 ~ 500 kPa (0.03 ~ 5 バール) である。

20

【0018】

適当な酸触媒は、強無機酸又は有機酸、例えば塩酸、硫酸、リン酸、メタンスルホン酸、又は固体酸、例えばゼオライトである。塩酸が好ましく使用される。

【0019】

出発物質及び助剤の濃度及び濃度比は、基本的に自由に選択できる。通常、アニリンは、85 ~ 99 質量%超の含有量を有する工業グレード製品として使用され、ホルムアルデヒドは、20 ~ 50 質量%の含有量を有する水溶液として使用され、塩酸は、20 ~ 37 質量%の含有量を有する水溶液として使用される。しかしながら、他の濃度のホルムアルデヒド水溶液、又はメチレン基を供給する化合物、例えばポリオキシメチレングリコール、p-ホルムアルデヒド又はトリオキサンを使用することもできる。通常、アニリンを、ホルムアルデヒドに対して過剰に使用する。アニリンのモル過剰量は、1.5 ~ 10、好ましくは 1.8 ~ 5 の範囲である。塩酸のモル量は、使用するアニリンのモル量に対し、1 ~ 50 %、好ましくは 5 ~ 30 % である。工程 a) 及び工程 b) の間でのアニリン量の分配は、基本的に自由である。実際上の観点からは、所望の反応温度における塩酸アニリンの濃度沈殿は、可能なら避けなければならない。アニリン対ホルムアルデヒド比の低下に伴う混合物 b) の粘度上昇も、工程 b) での操作範囲を制限する。ある種の生成物の調製には、工程 b) でアニリンと混合したホルムアルデヒド量に加え、工程 c) での混合後に反応混合物へ追加量のホルムアルデヒドを加えるのが有利である。

30

【0020】

好ましくは、アニリンは、工程 a) と工程 b) とで、1 : 1 ~ 1 : 9 の比で分配して用いる。

40

【0021】

工程 b) で調製した混合物は、通常 2 相である。水相は、適当な分離手段により分離でき、あるいは、混合物中に残しておくこともできる。好ましくは、水は、相分離により除去される。

【0022】

反応は、未溶解状態で、又は溶媒中で実施することができる。適当な溶媒は、例えば、水、アルコール、置換又は未置換芳香族炭化水素である。好ましくは、反応は溶媒を用いずに行う。

50

【0023】

また、工程c)での混合の後に、アニリン、ホルムアルデヒド（ホルマリン）又は酸触媒を添加することもできる。

【0024】

工程c)で得られた反応混合物の後処理のために、反応混合物は、通常、従来技術に従って塩基により中和される。従来技術に従って、中和は、通常、例えば90～100の温度で、更なる物質を添加せずに行われる（H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974)）。しかしながら、例えば邪魔になる副生物の分解を促進するために、他の温度範囲で行うこともできる。適当な塩基は、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の水酸化物である。水酸化ナトリウム水溶液が好ましく使用される。

10

【0025】

中和に用いる塩基は、使用した酸触媒の中和に必要な化学量論量の、好ましくは100%超、最も好ましくは105～120%の量で使用される。

【0026】

中和の後、常套の方法で、分離容器により有機相を水相から分離する。水相を分離した後に残る生成物含有有機相は、好ましくはさらなる後処理（例えば、洗浄）に付し、次いで、適当な方法、例えば蒸留、抽出又は結晶化により、過剰のアニリン及び混合物中に存在する他の物質（例えば、更なる溶媒）を除く。

【0027】

本発明は、ジフェニルメタン系のジ-及びポリイソシアネートの製造方法にも関し、その方法では、

20

a) アニリンの第1部分を酸触媒と混合し、

b) アニリンの第2部分をホルムアルデヒドと混合し、

c) 工程a)及びb)で生成した混合物を、相互に混合して、反応させて、ジフェニルメタン系のジ-及びポリアミンを得、次いで、

d) 工程c)で生成したジフェニルメタン系のジ-及びポリアミンをホスゲンと反応させて、ジフェニルメタン系のジ-及びノ又はポリイソシアネートを得る。

【0028】

上記の方法では、本発明に従って製造されたAMDを、不活性有機溶媒中で、いずれかの既知方法によりホスゲンと反応させて、対応するイソシアネートを得る。粗MDA対ホスゲンのモル比は、反応混合物中に存在するNH₂基1モルに対し、通常、ホスゲン1～10モル、好ましくは1.3～4モルである。適当な不活性溶媒は、塩素化芳香族炭化水素、例えばモノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、対応する塩素化トルエン及び塩素化キシレン、並びにクロロエチルベンゼンである。モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン又はこれらクロロベンゼンの混合物が、不活性有機溶媒として特に有用である。溶媒の量は、便宜上、反応混合物全質量に対して2～40質量%、好ましくは5～20質量%のイソシアネート含有量となるように、選択される。ホスゲン化が終了した時点で、過剰のホスゲン、不活性有機溶媒又は溶媒混合物を、蒸留などにより反応混合物から除去する。

30

【0029】

得られた粗MDIから、ジフェニルメタン系のジ-及びポリイソシアネートを含み、二核又はそれ以上の多核生成物であるポリマーMDI系の生成物、及びジフェニルメタン系のジイソシアネートを含むモノマーMDI系の生成物を製造することができ、特に、25で80～3000 mapの高粘度ポリマーMDI種、工業的に純粋な4,4'-MDI及びノ又は工業的に純粋な2,4'-MDI並びにこれらの混合物を製造することができる。これらの生成物は、当業者に既知のいずれかの方法、例えば蒸留により、粗MDIから分離することができる。これらの生成物は、ポリオールとの反応によるポリマー状及びプレポリマー状のポルウレタン生成物の原料として使用するのに適している。

40

【0030】

本発明及びその好ましい実施態様は以下のとおりである。

50

1. a) アニリンの第1部分を酸触媒と混合して、第1混合物を生成し、
 b) アニリンの第2部分をホルムアルデヒドと混合して、第2混合物を生成し、
 c) 工程a)の混合物と工程b)の混合物を混合して、第3混合物を生成し、
 d) 工程c)の混合物を反応させて、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンを生成する

ことを含んでなる、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンの製造方法。

2. 工程a)で得た混合物と混合する前に、工程b)で得た混合物から、水性層の一部又は全部を分離する上記第1項に記載の製造方法。

3. 工程c)で生成した混合物に、付加的なホルムアミドを添加する上記第1項に記載の製造方法。

10

4. 工程c)での混合を、半連続的に行う上記第1項に記載の製造方法。

5. 工程a)において用いる酸触媒は塩酸である上記第1項に記載の製造方法。

6. 工程c)及び/又は工程d)を、 3 m^3 より大きい容積を有する装置で行う上記第1項に記載の製造方法。

7. 工程a)～d)に必要とされる合計冷却能力が 500 kW より大きい上記第1項に記載の製造方法。

8. a) アニリンの第1部分を酸触媒と混合して、第1混合物を生成し、

b) アニリンの第2部分をホルムアルデヒドと混合して、第2混合物を生成し、

c) 工程a)の混合物と工程b)の混合物を混合して、第3混合物を生成し、

d) 工程c)の混合物を反応させて、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンを生成し、

20

e) 工程d)で生成したジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリアミンをホスゲン化して、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリイソシアネートを生成する、ジフェニルメタン系のジ-及び/又はポリイソシアネートの製造方法。

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例により説明する。

実験の一般的手順

以下の出発物質を、攪拌機及び氷水冷却浴を備えた実験室ガラス装置中で、相互に混合した。

30

【表1】

	含有量	秤取量	物質質量
アニリン	$> 99.9\%$ 質量%	465.7 g	5.00 モル
ホルムアルデヒド溶液	30.12% 質量% (HCHO)	178.0 g	1.79 モル
塩酸	32.74% 質量% (HCl)	111.5 g	1.00 モル

【0032】

各例で混合を完了した後、混合物の温度は 50°C であった。次いで、冷却浴を電子式加熱ジャケットに取り替え、混合物を、 10 分間で 75°C に加熱した。混合物を、 75°C で 30 分間攪拌し、次いで、沸点において還流しながら 30 分間加熱した。内部温度は $103\sim 105^\circ\text{C}$ であった。 10 時間還流した後、 32.3% 濃度の水酸化ナトリウム水溶液 148.6 g 及び蒸留水 133 ml を加えた。この操作中に2相混合物が形成され、 15 分間強く攪拌した。その後、2相に分離したので、有機相を、各 400 ml の蒸留水により更に2回抽出した。過剰のアニリン及び残留水を、減圧蒸留($10\text{ kPa} = 0.1\text{ バール}$)により、有機層から分離した。生成物MDAを、蒸留の底生成物として得た。生成物の組成を、逆相HPLCにより決定した。

40

【0033】

混合の説明

比較例1：セミバッチ法：受器中の塩酸アニリンへのホルムアルデヒド溶液の供給

50

最初に、アニリン（ 25 ）を実験用装置に導入した。これに、塩酸（ 25 ）を攪拌しながら加えた。この操作中に透明溶液が形成された。この操作中に温度は 53 に上昇した。混合物の温度を 50 に調節した。次いで、ホルムアルデヒド溶液（ 25 ）を、攪拌しながら 10 分間にわたり滴下し、その後、混合物を更に 5 分間攪拌した。配合の間、混合物を氷水浴で冷却した。内部温度は一時的に 51.0 に上昇した。

【 0034 】

比較例 2：最初に導入したアニリンへのホルムアルデヒドと塩酸の同時供給

最初に、アニリンを実験用装置に導入し、温度を 50 に調節した。これに、塩酸（ 25 ）及びホルムアルデヒド溶液（ 25 ）を同時に、攪拌しながら 10 分間にわたり一定速度で滴下し、次いで、混合物をさらに 5 分間攪拌した。配合の間、混合物を氷水浴で冷却した。内部温度は一時的に 61.5 に上昇した。

10

【 0035 】

比較例 3：セミバッチ法：受器中のアニリン / ホルムアルデヒド混合物への塩酸の供給
変法 I：

アニリン及びホルムアルデヒド溶液を、攪拌しながら混合した。この操作中に 2 相が形成され、互いに分離した。まず、有機相を実験用装置に導入し、温度を 50 に調節した。これに、塩酸（ 25 ）を、攪拌しながら 15 分間にわたり滴下し、次いで、混合物をさらに 10 分間攪拌した。配合の間、混合物を氷水浴で冷却した。内部温度は一時的に 66.8 に上昇した。

変法 II：

20

ホルムアルデヒドとアニリンの混合からの有機相の半分のみを、まず反応容器に導入した。残りの半分の、塩酸と同時に滴下した。

変法 III：

手順は変法 II と同じであったが、氷水浴で冷却する代わりに、6 ~ 8 kPa (60 ~ 80 mbar) での蒸発冷却により、混合物を冷却した。どの時点でも内部温度は 50.0 以上には上昇しなかった。

【 0036 】

実施例 1（本発明による例）

アミナールセミバッチ法：最初に導入した塩酸アニリンへのアミナールの供給

変法 I：

30

アニリンの 3 / 4 とホルムアルデヒド溶液を、攪拌しながら混合した。この操作中に 2 相が形成され、互いに分離した。有機相（ ammonal；アミナールと称する）を、温度制御されたポンプ付き受器に移し、80 に調節した。

まず、アニリンの 1 / 4（ 25 ）を、実験用装置に導入した。これに、塩酸（ 25 ）を、攪拌しながら加えた。この操作中に、透明溶液（ = 塩酸アニリン ）が形成された。温度は一時的に約 70 に上昇した。混合物の温度を 50 に調節した。次いで、アミナールを、攪拌しながら 10 分間にわたりポンプで加え、その後、混合物を更に 5 分間攪拌した。配合の間、混合物を氷水浴で冷却した。内部温度は一時的に 50.8 に上昇した。

【 0037 】

40

変法 II：

配合時間を 30 分とした。

変法 III：

配合時間を 60 分とした。

【 0038 】

実施例 2（本発明による例）

アミナールセミバッチ法：アミナールと塩酸アニリンの同時供給

調製した塩酸アニリン溶液の半分のみ（即ち、合計でアニリン 1 / 4 の半分のみ）を受器に残した以外は、実施例 1 と同様の手順で実施した。残りの半分は、滴下漏斗に移し、アミナールと同時に反応混合物に配合した。

50

【 0 0 3 9 】

上記比較例及び実施例で得た生成物の組成を表 1 に示す。

【 表 2 】

表 1

例 変法	実施例 1			実施 例 2	比較 例 1	比較 例 2	比較例 3		
	I	II	III				I	II	III
残留アニリン	0.08	0.08	0.20	0.20	0.15	0.08	0.16	0.27	0.00
4,4'-MDA (wt.%)	64.9	64.8	65.4	64.7	64.1	62.9	58.4	61.2	63.9
N-ホルミル-MDA (wt.%)	0.26	0.22	0.21	0.30	0.31	0.32	0.70	0.49	0.35
2,4'-MDA (wt.%)	6.6	6.5	6.5	6.7	7.5	8.1	9.1	7.6	7.0
2,2'-MDA (wt.%)	0.28	0.28	0.29	0.29	0.36	0.42	0.64	0.42	0.34
N-メチル-MDA (wt.%)	0.31	0.25	0.21	0.27	0.26	0.31	0.77	0.49	0.34
高級MDA同族体 (n>2) の 合計 (wt.%)	25.5	25.6	25.9	26.0	25.7	26.5	27.0	27.1	27.0
不明化合物合計 (wt.%)	2.0	2.2	1.3	1.6	1.6	1.4	3.2	2.4	1.1
4,4'-MDA/2,4'-MDA (質量比)	9.9	10.0	10.0	9.6	8.5	7.8	6.4	8.1	9.2
4,4'-MDA/2,2'-MDA (質量比)	232	232	225	223	178	150	91	146	188

10

20

【 0 0 4 0 】

上記例の結果は、本発明の方法の利点を示している。

・最終生成物中のモノマー 4,4'-MDA の高い含有量

・高いパラ選択率 (4,4'-MDA : 2,4'-MDA の質量比及び 4,4'-MDA : 2,2'-MDA の質量比として測定 ; より多量のパラ異性体が有利)

本発明によれば、反応のサイトにおける過剰な濃度及び温度ピークは、特に費用のかかる装置を用いることなく、効果的に防止される。

【 0 0 4 1 】

30

以上、本発明を、説明のために詳細に記載したが、この記載は専ら説明のためであり、当業者なら、請求項により制限される場合を除き、本発明の思想及び範囲から逸脱することなく、記載した態様に変更を加えることができると理解すべきである。

フロントページの続き

- (72)発明者 トルステン・ハーゲン
ドイツ連邦共和国デー - 4 5 2 5 7 エッセン、オスレンダーシュトラッセ 17 番
- (72)発明者 シュテファン・グラボフスキー
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 5 3 9 ドルマゲン、バーンホーフシュトラッセ 9 番
- (72)発明者 リチャード・アダムソン
ドイツ連邦共和国デー - 4 2 7 9 9 ライヒリンゲン、ヨハンニスベルク 2 アー番
- (72)発明者 ダニエル・コッホ
ドイツ連邦共和国デー - 4 7 1 3 7 デュースブルク、ゾンダーブルガー・シュトラッセ 3 番
- (72)発明者 シュテファン・ヴェルスホーフェン
ドイツ連邦共和国デー - 4 1 0 6 5 メンヘングラートバッハ、リップハーン 11 番
- F ターム(参考) 4H006 AA02 AC25 AC52