

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 2 区分

【発行日】平成21年5月14日 (2009.5.14)

【公開番号】特開2006-282666(P2006-282666A)

【公開日】平成18年10月19日 (2006.10.19)

【年通号数】公開・登録公報2006-041

【出願番号】特願2006-90834(P2006-90834)

【国際特許分類】

C 0 7 C 209/78 (2006.01)

C 0 7 C 211/50 (2006.01)

【F I】

C 0 7 C 209/78

C 0 7 C 211/50

【手続補正書】

【提出日】平成21年3月26日 (2009.3.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 4】

アニリン及びホルムアルデヒドの反応では、 $\text{CH}_2$  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、反応生成物中の 4, 4' - MDA ( $n = 2$ ) の含有量が高い方が望ましい。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 0 9

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 0 9】

上記及び他の目的は、酸触媒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、

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。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 1 5】

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の和は、これら 3 つの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器面積よりも小さくてよい。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

上記の方法では、本発明に従って製造された MDA 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  $\text{NH}_2$  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。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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二核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 mPa 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。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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。

【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

## 【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【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：

ホルムアルデヒド溶液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。

## 【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

実施例 1 (本発明による例)

アミナルセミバッチ法：最初に導入した塩酸アニリンへのアミナルの供給

変法 I：

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 (aminal; アミナルと称する) 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。

## 【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 3 8 】

実施例 2（本発明による例）

アミナルセミバッチ法：アミナ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、アミナルと同時に反応混合物に配合した。

## 【 手 続 補 正 1 0 】

【 補 正 対 象 書 類 名 】 明 細 書

【 補 正 対 象 項 目 名 】 0 0 3 9

【 補 正 方 法 】 変 更

【 補 正 の 内 容 】

## 【 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 (wt. %)	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