

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호	10-2000-7008609	(65) 공개번호	10-2001-0040725
(22) 출원일자	2000년08월05일	(43) 공개일자	2001년05월15일
번역문 제출일자	2000년08월05일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1999/000472	(87) 국제공개번호	WO 1999/40059
국제출원일자	1999년01월26일	국제공개일자	1999년08월12일

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 운선권주장 19804915.3 1998년02월07일 독일(DE)

야콥스, 얀  
네덜란드 엔엘-4631 엘엔후거하이데빈넨 베크 11

세이페르트, 윌프리드  
벨기에 베-2950 카펠렌다리아란9

슈바르츠, 한스, 폴크마르  
벨기에 베-1410 워털루아브뉘드도핀스 26

슈베어스, 올라프  
독일 데-67061루드빅샤펜문덴하이머스트라쎄 158

샤르, 폴 케르  
독일 태-01968 젠프텐 베르그라테 나우스트라쎄 16

펜젤, 윤리히  
독일 데-01945테 타우빈저 가쎄 12

(74) 대리인

주성민

김영

심사관 : 장봉호

**(54) 메틸렌디(페닐아민) 및 메틸렌디(페닐 이소시아네이트)의 제조 방법****요약**

본 발명은 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 메틸렌디(페닐아민)을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 방법은 포름알데히드 및 임의로는 산 촉매를 혼합 부재를 통해 아닐린, 임의로는 산 촉매 및 앞서 첨가된 포름알데히드를 순환시키고, 포름알데히드 총량의 50% 이상을 공급한 후, 75°C를 초과하는 온도에서 반응 혼합물을 혼련하는 순환 공정에 공급하는 반연속식 방법으로 아닐린 및 임의로는 산 촉매를 처리하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 아민을 포스겐화함으로써 수득되는 폴리이소시아네이트의 제조 방법 및 본 방법에 따라서 수득되는 폴리이소시아네이트에 관한 것이다.

**색인어**

메틸렌디(페닐아민), 산 촉매, 아닐린, 포름알데히드, 폴리이소시아네이트

**명세서**

본 발명은 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 메틸렌디아닐린을 제조하는 방법, 이 방법에 의해 제조될 수 있는 메틸렌디아닐린 함유 혼합물, 메틸렌디아닐린을 포함하는 이들 혼합물의 포스겐화에 의해 폴리이소시아네이트를 제조하는 공정 및 이와 같은 방식으로 얻어질 수 있는 폴리이소시아네이트에 관한 것이다.

메틸렌디아닐린 (또한 하기 MDA로 명명됨)의 제조는 일반적으로 알려져 있고, 통상적으로 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드의 연속식 또는 회분식 반응에 의해 수행된다. 이 반응에서 주 생성물은 4,4'-MDA이고, 불필요한 부산물인 N-메틸-MDA가 소량으로 형성된다. 이 부산물은 특히 N-메틸-MDA가 MDI 중 염소화된 부산물에 대한 전구체 화합물이고, MDI 중 염소의 함량은 가능한 낮아야 하기 때문에 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (MDI로 명명됨)를 제조하는 MDA와 포스겐의 뒤이은 반응에 불리하다.

MDA의 제조에 있어서 부산물인 N-메틸-MDA를 감소시키기 위한 다양한 방법이 알려져 있다.

즉, 연속식 MDA 제조에 대한 미국 특허 제5286760호는 2개의 아닐린 분자와 1개의 포름알데히드 분자간의 축합 반응 단계와 중간체인 아미노벤질아민 (ABA로 약어화함)의 뒤이은 전위 반응사이에 반응 혼합물을 부분 중화하여 MDA를 얻는 방법을 기술하고 있다.

연속식 공정에 관한 EP-A 451 442 및 DD-A 238 042에서는 다수의 공정 단계에서 포름알데히드를 첨가하는 것을 개시하고 있다.

또한, 부산물을 감소시키는 공정으로 회분식 공정이 알려져 있다. DD-A 295 628에서는 축합 단계 중 두 단계로 포름알데히드를 첨가하는 것이 기재되어 있으며, 제1 첨가 단계에서는 주요량의 포름알데히드를 낮은 온도에서 첨가하고, 제2 첨가 단계에서는 동일한 온도 또는 보다 높은 온도에서 나머지 포름알데히드를 첨가한다.

이와 같은 공정의 단점은 생성물의 혼합물 중 N-메틸-MDA 함량의 감소가 불충분하기 때문에 여전히 개선이 필요하다는 것이다.

포스겐화에 의해 MDA에서 MDI를 제조하는 공정이 일반적으로 알려져 있다.

본 발명의 목적은 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 불필요한 부산물인 N-메틸-MDA의 함량을 최소화하는 메틸렌디아닐린 제조 방법을 개발하는 것이다. 이와 같은 MDA는 특히 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) (MDI)

의 개선된 제조 공정에 사용되는데, 이 공정은 특히 단량체 MDI 이외에도 중합체 MDI도 포함하는 조질의 MDI에서 개선된 특성, 특히 낮은 염소 함량 및(또는) 밝은 색상을 나타내는 MDI를 제조할 수 있고(있거나) 이런 특성을 나타내는 중합체 MDI를 제조할 수 있어야 한다.

본 발명자들은 이와 같은 목적이 본 발명에 따른 반연속식 공정을 통해, 산 촉매의 존재 또는 부재하에 아닐린을 도입하고, 산 촉매의 존재 또는 부재하에 혼합 부재를 통하여 포름알데히드를 아닐린이 산 촉매의 존재 또는 부재하 및 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 및 부재하에 순환되고 있는 순환로(circuit)에 공급하고, 포름알데히드의 공급 총량의 50% 이상이 공급된 후에, 반응 혼합물을 75°C를 초과하는 온도로 가열함으로써 달성된다는 것을 발견하였다.

이 신규 방법을 통해 MDA의 재순환 없이 아닐린 대 포름알데히드의 높은 몰비율에서 연속식 과정으로 수득할 수 있는 것 보다 높은 함량의 보다 고급의 MDA 올리고머를 얻을 수 있다. 본 발명에 따른 공정은 불필요한 부산물의 함량을 최소화 할 수 있다.

본 발명에 따른 아닐린과 포름알데히드의 반응 (바람직하게는 산 촉매의 존재하에)은, 본 발명에 따라서 반연속식으로, 즉 제1 반응 성분으로, 아닐린 및 바람직하게는 산 촉매를 도입하고, 제2 반응 성분으로, 산 촉매의 존재 또는 부재하에 포름알데히드를 제1 반응 성분에 가하는 방식으로 수행된다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정이 아닐린 및 산 촉매가 도입되고 포름알데히드가 이 제1 반응 성분에 첨가되는 방식으로 수행되는 것이다. 반응은 통상적으로 20 내지 150°C의 온도에서 수행된다. 바람직하게는, 본 발명에 따른 공정은 포름알데히드를 순환로 중의 반응 혼합물, 즉 아닐린, 산 촉매, 앞서 첨가된 포름알데히드 및 반응 생성물에, 포름알데히드 첨가 총량의 50% 이상의 양에 이를 때까지, 바람직하게는 모든 포름알데히드의 첨가가 완료될 때까지 20 내지 75°C, 바람직하게는 20 내지 60°C, 특히 바람직하게는 30 내지 40°C의 순환로 중 반응 혼합물의 온도에서 공급하는 방식으로 수행된다.

온도는 생성물 중 메틸렌디아닐린의 이성체의 분포에 영향을 미친다. 2,2'- 및(또는) 2,4'-메틸렌디아닐린을 주로 제조하고자 하는 경우, 고온이 유리할 것이다. 반응 혼합물은 일반적으로 통상적인 장치, 예를 들면 펌프식 순환로 또는 제2의 펌프식 순환로 중 열 교환기 및(또는) 반응기벽을 통해 가열될 수 있다.

포름알데히드 공급 총량의 50% 이상이 반응 혼합물에 공급된 후, 반응 혼합물은 바람직하게는 포름알데히드 용액의 공급 말렵으로 가는데 포름알데히드의 전체량을 반응 혼합물에 완전히 가한 후, 바람직하게는 0.2시간 이상, 특히 바람직하게는 0.2 내지 48시간, 특히 0.2 내지 6시간 동안, 75°C를 초과하는 온도, 바람직하게는 90°C를 초과하는 온도, 특히 바람직하게는 105 내지 150°C, 특히 110 내지 135°C에서 가열하는 것이 바람직하다. 특히 바람직하게는, 포름알데히드를 반응 혼합물에 완전히 첨가한 후, 반응 혼합물을 0.1 내지 120분 동안 65 내지 100°C에서 가열한 후, 상기한 바와 같이 75°C를 초과하는 온도에서 가열할 수 있다. 이와 같은 가열은 반응 혼합물이 고온일수록 낮은 점도를 갖기 때문에, 반응 혼합물의 취급이 간편해지는 장점이 있다. 동시에, 이와 같은 가열 중에 반응 혼합물의 불필요한 부산물이 분해되거나, 숙성 단계에서 변형되게 한다. 반응 혼합물은 이와 같은 바람직한 조건하에 포름알데히드와 아닐린의 반응이 수행되는 장치내에서 숙성되거나, 또는 포름알데히드가 완전히 첨가된 후 반응 혼합물이 옮겨지는 또 다른 장치에서 회분식 또는 연속식으로 숙성될 수 있다. 예를 들면, 반응 혼합물은 포름알데히드 용액이 공급된 또는 공급중인 장치에서 숙성될 수 있다. 또한, 반응 혼합물을 장치에서 하나 이상의 또 다른 반응기, 예를 들면 관형 반응기 및(또는) 교반 탱크로 보내어, 그 반응기(반응기들)에서 75°C를 초과하는 온도에서 숙성시킬 수 있다. 바람직하게는, 포름알데히드가 완전히 첨가된 후, 반응 혼합물은 숙성이 완료된 또 다른 장치로 옮긴다. 20 내지 60°C, 특히 바람직하게는 30 내지 40°C의 온도에서 바람직하게 수행되는 포름알데히드의 완전한 첨가 후에, 반응 혼합물을 통상적인 저장 용기로 옮기고, 바람직하게는 상기한 바와 같이 65 내지 100°C의 온도에서 가열된 후, 통상적인 반응기(바람직하게는 관형 반응기)에서, 상기한 바와 같이 바람직하게는 105 내지 150°C, 특히 바람직하게는 110 내지 135°C의 온도에서 가열되는 것이 특히 바람직하다.

즉, 반응 혼합물은, 예를 들면 MDA를 얻는 반응이 완결될 수 있는 관형 반응기, 교반 탱크, 다단식 교반 탱크, 교반 탱크 및 관형 반응기의 조합체로 보내질 수 있다.

MDA 및 통상적 중합체 MDA를 포함하는 반응 혼합물은 일반적으로 알려진 공정, 예를 들면 중화, 상 분리, 증류 및(또는) 크로마토그래피 분리 방법, 바람직하게는 60 내지 110°C에서의 중화 및 물, 아닐린 및 존재하는 경우 다른 불필요한 소수 성분을 이와 같은 물질을 증류하여 제거함으로써 반응 후에 마무리 처리될 수 있다.

바람직하게는, 반응 혼합물을 바람직하게는 수산화 나트륨 수용액 (예를 들면 50% 농도의 수산화 나트륨 수용액)으로 바람직하게는 60 내지 110°C에서 중화시킨 후, 수성상을 상 분리에 의해 제거한다. 무기 불순물을 제거하기 위해, 유기상은 통상 60 내지 110°C에서 물로 세척하고, 수성상은 분리 제거하고, 이어서 미반응 아닐린을 바람직하게는 1050 내지 5 mbar의 압력 및 180 내지 240°C의 온도하에 증류에 의해 유기상, 즉 MDA로부터 제거할 수 있다.

출발 성분인 포름알데히드, 아닐린 및 산 촉매는 통상적인 순도로 사용될 수 있고, 포름알데히드는 보다 큰 분자량의 부가 생성물, 예를 들면 폴리(옥시메틸렌)글리콜과 평형을 이룰 수 있다. 포름알데히드는 통상적으로, 예를 들면 용액의 중량에 기준하여 포름알데히드 함량이 10 내지 60 중량%인 수용액으로 사용될 수 있다. 또한, 포름알데히드는 가스 상태로 공급될 수도 있다. 이 경우에는, 순수한 가스 또는 불활성 가스와의 혼합물로 공급된다. 필요에 따라서, 물을 따로 첨가할 수도 있다.

반응 혼합물은 일반적으로 통상의 장치, 예를 들면 펌프에 의해 적합한 장치에서 순환될 수 있다. 반응 혼합물이 순환되는 속도는 바람직하게는 1 내지 6 m/s이다. 포름알데히드 용액은 DE-A 4220239에 기재된 바와 같이 반응 혼합 펌프 또는, 예를 들면 링-캡 노즐과 같은 펌프식 순환로에 장치된 노즐 시스템을 통해 공급될 수 있다. 반응 혼합 펌프의 경우, 장치는 포름알데히드의 공급 및 바람직하게는 완전한 혼합에 유용할 뿐만 아니라 반응 혼합물을 장치로 이동시키는 데에도 유용하다. 노즐이 사용될 경우, 반응 혼합물은 화학 분야에 알려진 통상의 펌프에 의해 장치로 이동될 수 있다. 반응 혼합물에 포름알데히드를 공급하는 중에 혼합 부재, 즉 예를 들면 노즐 또는 반응 혼합 펌프의 혼합 대역에서 지엽적으로 방산되는 혼합 에너지는 바람직하게는 100 내지 100,000 W/l이다. 펌프식 순환로 중 양은 순환로에 공급되는 포름알데히드 용액의 양에 대한 비율이 바람직하게는 20:1 이상이 되도록 한다.

산 촉매는 이 반응에 널리 알려진 촉매, 예를 들면  $pK_a$ 가 1.5 미만인 산, 예를 들면 인산, 황산 및(또는) 염산 ( $HCl$ )로 이루어질 수 있고, 바람직하게는  $HCl$ 이 사용된다. 아닐린 및 산 촉매, 바람직하게는  $HCl$ 을 30 내지 60°C, 바람직하게는 35 내지 45°C에서 혼합하는 것이 바람직하다.

반응 혼합물 중 아닐린 대 산 촉매의 몰 비율은 통상적으로 1:0.6 내지 1:0.01, 바람직하게는 1:0.3 내지 1:0.05이다. 이 몰 비율은 특히, 아닐린 및 산 촉매가 도입된 후 포름알데히드가 첨가되고 더 이상의 산 촉매가 첨가되지 않는 특히 바람직한 실시양태에 해당된다.

아닐린 대 포름알데히드 첨가 총량의 몰 비율은 통상적으로 1.7:1 내지 7.2:1, 바람직하게는 1.9:1 내지 5.1:1, 특히 바람직하게는 1.9:1 내지 3.6:1이다. 포름알데히드는 바람직하게는 노즐 또는 반응 혼합 펌프를 통해 순환로에 공급된다. 부산물을 야기하는 불필요한 유사 반응을 피하기 위해, 장치내의 반응 혼합물이 가능한 신속하고 완전하게 혼합되도록 포름알데히드를 가하는 것이 바람직하다. 이는, 예를 들면 혼합 챔버내에서 난류를 일으킴으로써 달성될 수 있다. 본 발명에 따른 공정, 바람직하게는 한 장치에서, 아닐린 및 바람직하게는 산 촉매로서  $HCl$ 을, 예를 들면 연결된 통상의 펌프에 의해 도입, 혼합, 순환시키고 포름알데히드를 이 반응 혼합물에, 바람직하게는 반응 혼합 펌프 또는 노즐을 통해 첨가한다. 포름알데히드는 반응 혼합물 중 아닐린 대 포름알데히드의 몰 비율이 적합해질 때 까지 단위 시간 당 일정한 부피가 반응 혼합물에 공급되는 방식으로 첨가될 수 있다. 장치에 담긴 아닐린의 최초 부피의 0.05 내지 2%가, 포름알데히드가 반응 혼합물에 공급되는 용적만큼 매번 빠져나가는 방식으로 첨가를 수행하는 것이 바람직하다. 단위 시간 당 일정한 부피의 포름알데히드를 첨가하는 대신에, 포름알데히드는 단위 시간 당 첨가되는 포름알데히드의 부피가 첨가가 진행됨에 따라 수학적 함수에 의거해 감소되는 방식으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 첨가 속도는 일정하거나, 선형적으로 감소하거나, 단계적으로 감소하는 것이 바람직하다. 또한, 포름알데히드는 반응 혼합물에 펄스 방식으로 도입될 수 있고, 이러한 경우에는 규칙 및 불규칙적인 펄스 진동수 및 첨가 속도를 선택할 수 있다. 도입될 포름알데히드의 총량은 바람직하게는 아닐린의 양에 관련하여 앞서 기재한 몰 비율에 상응한다. 이 회분식 과정에서는 목적하는 전환율에 도달된 후 반응 혼합물을 장치에서 꺼내고, 필요에 따라서 추가로 마무리 처리한다.

본 발명에 따른 반응은, 예를 들면

- 1: 아닐린 및 산 촉매 공급 라인,
- 2: 포름알데히드 공급 라인,
- 3: 하나 이상의 혼합 부재, 예를 들면 장치로의 포름알데히드 공급용 반응 혼합 펌프 또는 노즐,
- 4: 하기 5번의 장치를 포함하는 반응기 1개 이상,
- 5: 임의로, 반응 혼합물 혼합 장치
- 6: 반응기에서 출발하여 반응 혼합물을 순환시키는 파이프 시스템,

7: 반응 혼합물 가열 장치, 및

8: 임의로, (6)에서 반응 혼합물을 순환시키는 펌프, 및

9: 반응 혼합물을 배출하는 하나 이상의 연결부

를 갖는 장치에서 수행될 수 있다.

이 형태의 장치가 예로서 도 1에 도시되어 있으며, 도면에서 아닐린 및 산 촉매는 도 1에 나타낸 바와 같이 함께 첨가되거나, 예를 들면 반응기 (4)로의 첨가 또는 반응 혼합 펌프 또는 노즐 (3)의 연결부를 통해, 실질적으로 장치 중 임의의 지점에서 개별적으로 첨가될 수 있음을 알 수 있다. 마찬가지로, 장치 (7), (8) 및, 특히 장치 (9)는 반응기 (4)에, 예를 들면 연결부 (9)의 경우 실질적으로 어느 곳에라도 배치될 수 있다.

반응기 (4)의 용량은 목적하는 전환율에 따라서 다양하게 선택할 수 있다. 직경도 다양하게 선택할 수 있고, 파이프 시스템 (6)의 길이도 실질적으로 목적하는 바에 따라 회분 크기에 따라서 변할 수 있다. 장치 (1) 내지 (9)로는, 장치 (3) 및 (7)에 대하여 앞서 기재한 바와 같이 통상적인 장치가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 공정을 수행하기에 적합한 장치는 이러한 목적에 통상적인 재료, 예를 들면 강철/에나멜 또는 스테인리스 강 합금으로 이루어질 수 있다.

통상적 조질의 MDA로 불리는 공정 생성물, 즉 메틸렌-디아닐린, 예를 들면 단량체 MDA로서 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-MDA, 및 통상적으로 폴리메틸렌디아닐린으로 언급된 중합체 MDA를 포함하는 혼합물은 바람직하게는 N-메틸-MDA를 0.09% 미만으로 포함하며, 예를 들면 통상적인 폴리아민의 포스겐화에 의한 MDI로 알려진 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트) 또는 디페닐메탄디이소시아네이트, 예를 들면 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-MDI 및 중합체 MDI의 공지된 합성에 사용된다.

포스겐화는 바람직하게는 통상적으로 하나 이상의 단계로, 특히 불활성 용매, 예를 들면 염소화 방향족 탄화수소, 예컨대 모노클로로벤젠, o-디클로로벤젠, p-디클로로벤젠과 같은 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 상용하는 툴루엔 및 크실렌, 클로로에틸벤젠, 모노클로로디페닐, 알파- 또는 베타-나프틸클로라이드 및 디에틸 이소프탈레이트와 같은 디알킬 프탈레이트, 바람직하게는 툴루엔, 모노- 및(또는) 디클로로벤젠 중에서, 통상의 반응기, 예를 들면 교반 탱크, 다단식 교반 탱크, 칼럼 및(또는) 관형 반응기에서, 공지된 온도, 예를 들면 50 내지 150°C, 바람직하게는 70 내지 120°C, 특히 바람직하게는 70 내지 100°C 및 0.5 내지 10 bar, 특히 0.8 내지 5 bar, 특히 바람직하게는 0.8 내지 1.5 bar의 압력하에 수행될 수 있다.

예를 들면, 포스겐화는 하나 이상의 불활성 유기 용매의 존재하에 2단계 반응으로 수행될 수 있는데, 제1 포스겐화 단계는 정적 혼합기에서 수행되고, 제2 포스겐화 단계는 정지-시간 장치에서 수행되며, 정지-시간 장치 중 포스겐 대 염화 수소의 질량비는 동시에 액체상에서는 10 내지 30:1이고 기체상에서는 1 내지 10:1이다.

제1 포스겐화 단계에서 사용될 수 있는 정적 혼합기는 공지된, 상기 언급된 장치, 특히 노즐이다. 제1 포스겐화 단계의 온도는 통상적으로 50 내지 120°C, 바람직하게는 60 내지 120°C, 특히 바람직하게는 90 내지 120°C이다.

제1 포스겐화 단계의 혼합물은 바람직하게는 정지-시간 장치에 공급되고, 본 발명에 따라서 제2 포스겐화 단계의 정지-시간 장치 중 포스겐 대 염화 수소의 질량 비율은 동시에, 액체상에서는 10 내지 30:1이고 기체상에서는 1 내지 10:1이다.

본 발명의 공정에 사용될 수 있는 정지-시간 장치는 공지된 장치들이고, 바람직하게는 교반 기계, 특히 2 내지 6개의 교반 탱크 또는 탑을 갖고, 특히 10 미만의 이론적인 판을 갖는 다단식 교반 탱크이다.

교반 기계가 상기 언급한 바와 같이 정지-시간 장치로서 사용될 경우, 특히 2 이상, 바람직하게는 2 내지 6, 특히 바람직하게는 2 내지 5개의 교반 탱크를 갖는 다단식 교반 탱크가 사용된다. 원칙적으로, 6개를 초과하는 교반 탱크를 갖는 다단식이 사용될 수 있지만, 6개가 넘게 교반 탱크의 수를 증가시키는 것은 단지 최종 생성물의 형성에 있어서 어떠한 감지가능한 개선은 없이 필요한 장비만을 증가시킬 뿐이다. 제1 포스겐화 단계의 혼합물은 통상적으로 70 내지 120°C, 바람직하게는 85 내지 105°C의 온도에서 제1 교반 기계에 도입된다. 교반 기계의 온도는 바람직하게는 모두가 또는 각각 다르게, 75 내지 120°C, 특히 바람직하게는 80 내지 110°C이다. 교반 기계 중 압력은 통상적으로 모두가 또는 각각 다르게 1.0 내지 3.0 atm (케이지), 바람직하게는 1.2 내지 2.5 atm (케이지)이다.

특히 바람직하게는, 탑이 정지-시간 장치로 사용된다. 이 경우에서 탑이 항류식으로 작동하는 것이 특히 유리하다. 제1 포스겐화 단계의 생성물의 혼합물은 바람직하게는 단량체 MDI/중합체 MDI-함유 또는 -무함유/용매/포스겐 혼합물이 탑저를 통해 배출되고 포스겐/염화 수소 혼합물은 탑정에서 배출되어 염화 수소/포스겐 분리 단계에 보내진다. 탑에 도입되는 제1 포스겐화 단계 혼합물의 유입 온도는 바람직하게는 80 내지 120°C, 특히 바람직하게는 82 내지 117°C일 수 있다. 탑저 온도는 바람직하게는 82 내지 120°C, 특히 바람직하게는 90 내지 110°C이다. 탑정의 압력은 바람직하게는 1.0 내지 4.7 atm (게이지), 특히 바람직하게는 2.0 내지 3.7 atm (게이지)이다. 탑내의 염화 수소/포스겐 비율은 바람직하게는 제1 포스겐화 단계에서는 과량의 포스겐, 탑에 도입되는 반응 생성물의 유입 온도, 탑의 압력 및 탑저 온도에 의해 설정 및 조절된다. 포스겐의 양은 제1 포스겐화 단계에 전부 공급되거나, 또는 일부만이 공급될 수 있고, 이 경우에는 추가의 양이 제2 포스겐화 단계의 정지-시간 장치로 공급된다. 사용되는 탑은 바람직하게는 10개 미만의 이론적인 판을 갖는다. 벨브-트레이 탑의 사용이 유리하다. 다른 탑, 예를 들면 기포-캡 트레이 탑, 깊은 액체 장벽이 있는 중류 트레이와 같은 탑 내부의 구조물은 카르바밀 클로라이드의 분해 및 염화 수소의 신속하고 효과적인 제거 체류 시간을 얻는데 적합하다. DE-A 3 744 001호에 제안된 천공 트레이 탑은 염화 수소의 신속 및 유효한 제거 및 온건한 카르바밀 클로라이드의 분해 목적에 매우 불충분하게만 기술적으로 부합한다.

본 발명의 공정에 의해 제조된, 디페닐메탄 디이소시아네이트 (단량체 MDI) 및 폴리페닐렌 폴리메틸렌 폴리이소시아네이트 (중합체 MDI)를 포함하는 혼합물 (조질의 MDI)은 통상적으로 조질의 MDI 중량에 기준하여 30 내지 90 중량%, 바람직하게는 30 내지 70 중량%의 디페닐메탄 디이소시아네이트 이성체 함량, 29 내지 33 중량%, 바람직하게는 30 내지 32 중량%의 NCO 함량 및 DIN 51550에 의해 상술된 바와 같이 25°C에서 측정한, 바람직하게는 최대 2500 mPa·s, 바람직하게는 40 내지 2000 mPa·s의 점도를 갖는다.

포스겐화 단계에서 용매의 양은 편의상 반응 혼합물이 반응 혼합물의 총량에 기준하여 2 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%의 이소시아네이트 함량을 갖는다.

포스겐은 그 자체로 사용되거나 질소, 일산화 탄소 등의 반응 조건하에 불활성인 가스로 회석하여 사용될 수 있다. 조질의 MDA 대 포스겐의 몰 비율은 편의상 NH<sub>2</sub>기 1 몰 당 1 내지 10 몰, 바람직하게는 1.3 내지 4 몰의 포스겐이 반응 혼합물에 존재한다. 2단계 공정에서, 포스겐의 양은 제1 포스겐화 단계에 전부 공급되거나, 또는 일부가 제2 포스겐화 단계의 정지-시간 장치에 첨가될 수 있다.

포스겐화에 의해 제조된 조질의 MDI는 통상적인 공정, 예를 들면 중류에 의해 정제될 수 있다. 바람직하게는 제1 정제 작업에서는 용매와 함께 또는 없이 포스겐을, 바람직하게는 충분히, 특히 바람직하게는 완전하게 포스겐화 반응 혼합물, 즉 조질의 MDI로부터 제거할 수 있다. 이 정제 단계는 바람직하게는 스트리핑 공정에 의해 수행될 수 있다. 이 형태의 스트리핑 공정에서, 조질의 MDI는 내부 표면적이 큰 하나 이상의 장치로 보내지고, 그의 표면에 분배되어, 휘발 성분이 용이하게 휘발될 수 있다. 장치는, 예를 들면 바람직하게는 강하막 또는 박막 증발기 또는 적합한 디자인의 충전탑일 수 있다. 불활성 가스는 스트리핑 매질로서 공급되고(되거나) 장치를 감압시킬 수 있다. 이와 같은 스트리핑 공정 중 온도는 바람직하게는 210°C 미만, 특히 바람직하게는 50 내지 190°C이다. 바람직하게는, 목적하는 단량체 MDI, 예를 들면 2,2'-, 2,4'- 및 (또는) 4,4'-MDI 및(또는) 이들 이성체의 둘 이상을 포함하는 혼합물을 적합한 공정 바람직하게는, 예를 들면 2 내지 50 mbar, 바람직하게는 2 내지 20 mbar의 압력 및 150 내지 250°C, 바람직하게는 180 내지 230°C의 온도하에 중류 및(또는) 바람직하게는 결정화, 예를 들면 분별 결정화에 의해 분리 제거한다.

특히 바람직하게는, 조질의 MDI로부터 포스겐, 용매 함유 또는 무함유 HCl을, 예를 들면 앞서 기재한 스트리핑 공정으로 임의로는 진공 또는 불활성 가스의 공급하에 150°C 미만, 바람직하게는 50 내지 149°C의 온도에서 제거하고, 바람직하게는 포스겐을 전부 제거한 후, 염소-함유 화합물 함유 또는 무함유 용매를 209°C 이하, 바람직하게는 150 내지 209°C, 특히 바람직하게는 109°C 이하, 특히 150 내지 190°C의 온도에서, 예를 들면 앞서 기재한 스트리핑 공정으로 분리 제거함으로써 조질의 MDI를 정제하며, 정제 단계는 앞서 기재한 장치에 의해 수행될 수 있다. 이어서, 목적하는 단량체 MDI, 예를 들면 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-MDI 및(또는) 이들 이성체를 둘 이상 포함하는 혼합물을 적합한 공정, 바람직하게는, 예를 들면 2 내지 50 mbar, 바람직하게는 2 내지 20 mbar의 압력 및 150 내지 250°C, 바람직하게는 180 내지 230°C, 특히 바람직하게는 210 내지 230°C의 온도하에 중류 및(또는) 바람직하게는 결정화, 예를 들면 분별 결정화에 의해 분리 제거할 수 있다. 따라서, 단량체 MDI는 바람직하게는 중류 및(또는) 결정화에 의해 중합체 MDI로부터 분리된다.

단량체 MDI 및(또는) 중합체 MDI는 통상적으로 입체 장애된 폐놀 기재의 항산화제 및(또는) 하나 이상의 아릴 포스파이트로 안정화된다. 안정화제는 편의상 최대 1 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 0.2 중량%의 양으로 사용된다.

입체 장애된 폐놀 기재의 적합한 항산화제에는, 예를 들면 스티렌화 폐놀, 즉 2- 또는 4-위치 또는 2- 및 4- 및(또는) 6-위치에 1-페닐에틸 기를 함유하는 폐놀, 비스[2-히드록시-5-메틸-3-tert-부틸페닐]메탄, 2,2-비스[4-히드록시페닐]프로판, 4,4'-디히드록시비페닐, 3,3'-디알킬- 또는 3,3', 5,5'-테트라알킬-4,4'-디히드록시비페닐, 비스[4-히드록시-2-메틸-5-tert-부틸페닐]술파이드, 히드로퀴논, 4-메톡시-, 4-tert-부톡시- 또는 4-벤질-옥시페놀, 4-메톡시-2- 또는 -3-tert-부틸페놀, 2,5-디히드록시-1-tert-부틸벤젠, 2,5-디히드록시-1,4-디tert-부틸벤젠, 4-메톡시-2,6-디tert-부틸페놀의 혼합물이 있고, 2,6-디tert-부틸-p-크레졸이 바람직하다.

유용한 것으로 판명된 아릴 포스파이트에는 알킬 라디칼의 탄소 원자수가 1 내지 10인 트리(알킬페닐) 포스파이트, 예를 들면 트리(메틸페닐), 트리(에틸페닐), 트리(n-프로필페닐), 트리(이소프로필페닐), 트리(n-부틸페닐), 트리(sec-부틸페닐), 트리(tert-부틸페닐), 트리(펜틸페닐), 트리(헥실페닐), 트리(2-에틸헥실페닐), 트리(옥틸페닐), 트리(2-에틸옥틸페닐), 트리(데실페닐) 포스파이트 및 바람직하게는 트리(노닐페닐) 포스파이트 및 특히 트리페닐 포스파이트가 있다.

이와 같은 정제 공정은 목적하는 이소시아네이트에 불리한 특성을 야기하는 염소-함유 화합물이 이소시아네이트로부터 제거되고, 동시에 발색 성분의 형성이 억제되는 장점을 제공한다. 특히, 조질의 MDI 및 조질의 MDI로부터 단량체 (즉, 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-MDI)를 분리 제거한 후, 종류 찌꺼기 중 중합체 MDI는 본 발명에 따라서 밝은 색상 및 낮은 염소 함량을 갖는다.

따라서, 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)를 제조하는 본 발명의 공정은 아닐린 및 산 촉매 (아닐린 대 산 촉매의 몰 비율은 1:0.6 내지 1:0.01임)를 도입하고, 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 또는 부재하에 아닐린 및 산 촉매가 순환되고 있는 순환로에 20 내지 75°C의 온도에서 노즐 또는 반응 혼합 펌프를 통해 포름알데히드를 공급하고, 포름알데히드 공급 총량의 50% 이상 공급된 후, 반응 혼합물 (도입되는 아닐린 대 포름알데히드 첨가 총량의 몰 비율은 1.7:1 내지 7.2:1임)을 0.2 시간 이상 75°C를 초과하는 온도에서 가열하고, 생성된 메틸렌디아닐린을 중화하고, 물 및 아닐린을 분리 제거하고, 정제된 메틸렌디아닐린을 50 내지 150°C의 온도 및 0.5 내지 10 bar의 압력에서 불활성 용매의 존재 또는 부재하에 포스겐화하고, 포스겐, HCl 및 임의로는 용매를, 예를 들면 앞서 기재한 스트리핑 공정으로 150°C 미만의 온도에서 임의로는 진공 또는 불활성 가스의 공급하에 조질의 MDI로부터 제거하고, 이어서 염소-함유 화합물 함유 또는 무함유 용매를, 예를 들면 앞서 기재한 스트리핑 공정으로 190°C 이하의 온도에서 이소시아네이트로부터 분리 제거하고, 이어서 목적하는 단량체, 예를 들면 2,2'-, 2,4'- 및(또는) 4,4'-MDI 및(또는) 이들 이성체의 둘 이상의 혼합물을 적합한 방법에 의해, 바람직하게는, 예를 들면 2 내지 50 mbar, 바람직하게는 2 내지 20 mbar의 압력 및 150 내지 250°C, 바람직하게는 180 내지 230°C의 온도에서 종류 및(또는) 바람직하게는 결정화, 예를 들면 분별 결정화에 의해 분리 제거함으로써 반연속식 공정으로 수행될 수 있다.

MDA 및(또는) 중합체 MDA, 예를 들면 조질의 MDA는 100 내지 130°C의 온도에서 포스겐화하기 전에 저장될 수 있다.

본 발명에 따라서 메틸렌디아닐린을 사용하여 제조된 폴리이소시아네이트는 특히 가수분해가능한 염소 함량이 낮다는 장점을 갖는다. 또한, 본 발명에 따라서 제조된 이소시아네이트는 바람직하게 매우 밝은 색상을 나타낸다. 이와 같은 장점은 본 발명에 따라서 부산물 함량이 낮은 메틸렌디아닐린을 제조하는 것뿐만 아니라 아민의 포스겐화 및 생성물의 마무리 처리가 낮은 압력 및 낮은 온도에서 수행된다는 사실로 인한 것이다. 아닐린에서 출발하여 최종 비스(이소시아네이트)를 얻는 많은 공정 매개변수의 이러한 특정 조합을 통해 본 발명에 따른 특히 유리한 생성물이 얻어진다.

바람직하게는 본 발명에 따라서 얻을 수 있는 이소시아네이트 및 폴리이소시아네이트, 예를 들면 조질의 MDI, 단량체 MDI 및 중합체 MDI, 특히 조질의 MDI, 특히 중합체 MDI는 0.1% 미만, 특히 바람직하게는 0.045% 미만의 가수분해가능한 염소 함량 및 모노클로로벤젠 중 1:5의 희석율에서 30 미만, 특히 바람직하게는 11 미만의 요오드 색상 지수를 갖는다.

## 실시예

하기 실시예는 본 발명을 예시한다.

### <비교예 1>

반응온 용량이 700, 800 및 800 ml이고 충전된 관을 갖는 3개의 반응기를 갖는 다단식 교반-탱크로 이루어진 장치에서 수행되었다. 반응기 중 반응 온도는 외부 냉각 및(또는) 가열에 의해 40°C (제1 교반 탱크), 70°C (제2 교반 탱크), 80°C (제3 교반 탱크) 및 120°C (관형 반응기)로 설정하였다. 충전된 관은 총부피가 5000 ml이고 관 내부 직경이 30 mm였다. 다단식 교반 탱크의 반응기 중 교반기의 속도는 각각 500 rpm이었다. 앞서 422 g/h의 30% 농도의 염산 수용액과 혼합된

1264 g/h의 아닐린을 제1 반응기에 가했다. 제1 반응기는 물 중 341 g/h의 50% 농도의 포름알데히드 용액이 펌프에 의해 첨가되는 정적 또는 동적 혼합기를 갖는 외부 펌프 순환로에 장치되었다. 관형 반응기로부터의 생성물의 혼합물은 수산화 나트륨 용액으로 중화하였다. 70 내지 80°C의 온도에서 상분리를 수행하였다. 유기상을 분리 제거하고 1.5 배 부피의 온수로 세척하였다. 잉여 아닐린을 이 정제된 상으로부터 감압하에 증류 제거하고 제1 반응기로 재순환시켰다. 플랜트를 가동한지 24시간 후, 반응 혼합물을 정상 상태에 두고 유기상의 샘플을 취했다. 생성된 생성물 중 N-메틸-MDA의 함량은 0.26 중량%였다. 이 폴리아민을 두 단계로 이소시아네이트를 제조하는 통상적인 공정으로 포스겐과 반응시켰다. 이 폴리이소시아네이트 중 가수분해가능한 염소 함량은 0.22%였다.

#### <실시예 1>

도 2에 나타낸 바와 같은 장치를 사용하였다. 도 2에서, 참조 번호는 하기사항을 의미한다.

1: 반응기

2: 저장 탱크, 아닐린 및 HCl 공급

3: 반응 혼합물 순환로

4: 저장 탱크, 포름알데히드 용액 공급

5: 계량투여 펌프

6: 혼합 부재, 포름알데히드 용액 도입

7: 압력 게이지

8: 유량계

9: 열 교환기

10: 교반기

11: 온도 측정

12: 측마개

반응기 (1)의 용량은 1000 ml였다. 교반기의 속도는 500 rpm이었다. 반응 혼합물 순환 속도가 대략 130 l/h인 외부 순환로 (3)은 펌프에 의해 작동하였다. 735 g의 아닐린을 저장 탱크에서 도입하고, 234 g의 30% 농도의 염산과 반응기 (1)에서 혼합하였다. 40°C의 온도에서, 총 204 g의 50% 농도의 포름알데히드 수용액을 1시간에 걸쳐 일정한 계량투여 속도로 혼합 부재 (6) (동적 혼합기)를 통해 순환로에 첨가하였다. 포름알데히드 용액의 첨가 직후, 반응 혼합물을 가열하고 120°C에서 2.5 시간 동안 유지하였다. 반응 혼합물을 비교예 1에 기재한 바와 같이 마무리 처리했다. 생성된 생성물 중 N-메틸-MDA 함량은 0.07 중량%였다. 이 폴리아민을 본 발명에 따른 폴리이소시아네이트를 제조하는 두 단계 공정으로 포스겐과 반응시켰다. 이 폴리이소시아네이트 중 가수분해가능한 염소 함량은 0.06%였다.

#### <실시예 2>

실시예 1의 과정을 따르지만, 포름알데히드 용액을 단계적으로 첨가하였다. 첨가 중 첫번째 30분 동안은, 포름알데히드 용액을 반응 혼합물에 306 g/h의 속도로 계량투여 하고, 두번째 30분에서는 102 g/h의 속도로 계량투여 하였다. 반응 혼합물을 실시예 1에 기술한 바와 같이 마무리 처리했다. 생성된 생성물 중 N-메틸-MDA 함량은 0.08 중량%였다. 이 폴리아민을 이소시아네이트를 제조하는 두 단계 공정에서 80°C의 온도 및 1 bar의 압력하에 포스겐과 반응시켰다. 이 폴리이소시아네이트 중 가수분해가능한 염소 함량은 0.07%였다. 이소시아네이트의 요오드 색상 지수는 모노클로로벤젠 중 1:5 희석율에서 15였다.

따라서, 목적하지 않는 N-메틸-MDA의 형성을 억제함으로써 공정을 발전시키려는 목적은 본 발명에 따른 공정에 의해 달성될 수 있다. 목적하지 않는 N-메틸-MDA의 함량이 현저하게 73 또는 69% 감소될 뿐만 아니라, 본 발명에 따라서 제조되는 MDA를 사용하여 생산되는 폴리이소시아네이트에서 가수분해가능한 염소 함량은 현저하게 70% 초과로 감소되었다. MDA로 출발하여 가능한 밝은 이소시아네이트를 제조하려는 목적으로 달성되었다.

본 발명에 따라서 제조되는 MDA 및 이 MDA를 사용하여 생산되는 폴리이소시아네이트 모두는 실질적으로 특성이 개선되었다.

### <실시예 3>

도 2에 나타낸 바와 같고, 실시예 1에 기재된 바와 같은 장치에서 MDA를 제조하였다. 반응기의 부피는  $45\text{ m}^3$ 였다. 저장 용기(2)에 17130 kg의 아닐린 및 5378 kg의 30% 농도의 염산 수용액의 혼합물을 채우고, 이어서 혼합물을 반응기(1)로 공급하였다. 교반기의 속도는 70 rpm이었다. 반응 혼합물을 순환로(3)에서 교반하였다. 순환로(3) 중 반응 혼합물의 순환 속도는  $300\text{ m}^3/\text{h}$ 였다. 온도  $40^\circ\text{C}$ , 일정한 계량투여 속도로 60분 동안, 총 6620 kg의 50% 농도의 포름알데히드 수용액 중 반응 혼합물을 혼합 부재(6)과 같은 혼합 노즐을 통해 순환로에 첨가하였다. 반응 혼합물을 열 교환기(9)를 통해 가열하였다. 포름알데히드의 첨가를 완료한 후, 반응 혼합물을  $90^\circ\text{C}$ 로 가열하고, 부피가  $70\text{ m}^3$ 인 저장 용기에 채웠다. 이 저장 용기에서, 반응 혼합물의 온도가  $130^\circ\text{C}$ 로 설정된 가열 장치를 통해 반응 혼합물을 관형 반응기로 전송하였다. 관형 반응기의 정지 시간은 150분이었다. 이어서, 혼합물을  $103^\circ\text{C}$ 에서 50% 농도의 수산화 나트륨 수용액으로 중화하고, 유기상을 수성상으로부터 분리시켰다. 무기 불순물을 제거하기 위해서, 유기상을  $95^\circ\text{C}$ 에서 물로 세척하고, 수성상으로부터 분리하였다. 잉여 아닐린을 180 내지  $240^\circ\text{C}$  및 1050 내지 5 mbar의 압력하에 3단계 증류로 유기상에서 제거하였다.

생성된 MDA는 N-메틸-MDA의 함량이 0.09 중량%이고, 가수분해가능한 염소의 함량은 0.04 ppm이었다. 이어서, MDA를  $80^\circ\text{C}$  및 1.5 bar의 압력하에 정지 시간이 60분인 다단식 교반-탱크에서 포스젠과 반응시켰다. MDA 대 포스젠의 몰 비율은 1:5.2였다. 포스겐화는 반응 혼합물의 총량에 기준하여 15 중량%의 모노클로로벤제의 존재하에 수행되었다. 포스겐화 후, HCl 및 포스겐을  $138^\circ\text{C}$  및 1.2 bar의 압력하에 제거한 후, 용매 및 경우에 따라서 염소 화합물을  $180^\circ\text{C}$  및 70 mbar의 압력하에 분리 제거하였다. 생성된 조질의 MDI를 6 mbar의 압력 및  $217^\circ\text{C}$ 의 온도에서 증류에 의해 중합체 MDI(PMDI) 및 단량체 MDI( $2,2'$ -MDI,  $2,4'$ -MDI 및  $4,4'$ -MDI)로 분리하였다. 제조된 PMDI의 가수분해가능한 염소의 함량은 400 ppm이고 요오드 색상 지수는 모노클로로벤젠 중 1:5 희석율에서 10이었다.

### (57) 청구의 범위

#### 청구항 1.

산 촉매의 존재 또는 부재하에 아닐린을 도입하고, 혼합 부재를 통해 포름알데히드를 아닐린이 산 촉매의 존재 또는 부재하 및 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 또는 부재하에 순환되고 있는 순환로에 산 촉매의 존재 또는 부재하에 공급하고, 포름알데히드 공급 총량의 50% 이상이 공급된 후에, 반응 혼합물을  $75^\circ\text{C}$ 가 넘는 온도로 가열하는 반연속식 공정으로 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시키는 메틸렌디아닐린의 제조 방법.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 포름알데히드를 20 내지  $75^\circ\text{C}$ 의 순환로 중 반응 혼합물의 온도에서 포름알데히드 첨가 총량의 50% 이상을 첨가하는 방법.

#### 청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아닐린 대 산 촉매의 몰비율이 1:0.6 내지 1:0.01인 방법.

#### 청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 아닐린 대 포름알데히드 첨가 총량의 몰비율이 1.7:1 내지 7.2:1인 방법.

#### 청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 포름알데히드가 노즐 또는 반응 혼합 펌프를 통해 순환로에 공급되는 방법.

#### 청구항 6.

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응이

1: 아닐린 및 산 촉매 공급 라인,

2: 포름알데히드 공급 라인,

3: 장치로의 포름알데히드 공급용 반응 혼합 펌프 또는 노즐 하나 이상,

4: 하기 5의 장치를 갖거나 갖지 않는 하나 이상의 반응기,

5: 반응 혼합물 혼합 장치,

6: 반응기에서 출발하여 반응 혼합물을 순환시키는 파이프 시스템,

7: 반응 혼합물을 가열 장치, 및

9: 반응 혼합물을 배출하는 하나 이상의 연결부를 가지며,

8: (6) 중 반응 혼합물을 순환시키는 펌프를 갖거나 갖지 않는

장치에서 수행되는 방법.

#### 청구항 7.

산 촉매의 존재 또는 부재하에 아닐린을 도입하고, 혼합 부재를 통하여 포름알데히드를 아닐린이 산 촉매의 존재 또는 부재하 및 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 및 부재하에 순환되고 있는 순환로에 산 촉매의 존재 또는 부재하에 공급하고, 포름알데히드 공급 총량의 50% 이상이 공급된 후에, 반응 혼합물을 75°C를 초과하는 온도로 가열하는 반연속식 공정으로 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 제조한 메틸렌디아닐린을 포스겐화시켜 폴리이소시아네이트를 제조하는 방법.

#### 청구항 8.

제7항에 있어서, 50 내지 150°C의 온도 및 0.5 내지 10 bar의 압력에서 불활성 용매의 존재 또는 부재하에 메틸렌디아닐린을 포스겐화하는 것을 포함하는 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)(MDI)를 제조하는 방법.

#### 청구항 9.

제8항에 있어서, 용매와 함께 또는 용매 없이 포스겐을 제1 정체 단계에서 제거한 후, 목적하는 단량체 MDI, 예를 들면 2,2'-, 2,4'- 또는 4,4'-MDI 또는 이와 같은 이성체의 둘 이상을 포함하는 혼합물을 종류 및 결정화 중 하나 또는 둘다에 의해 분리하는 방법으로 포스겐화에 의해 제조된 조질의 MDI를 정제하는 방법.

### 청구항 10.

아닐린 및 산 촉매 (아닐린 대 산 촉매의 몰비율은 1:0.6 내지 1:0.01임)를 도입하고, 20 내지 75°C의 온도에서 노즐 또는 반응 혼합 펌프를 통해 포름알데히드를 아닐린 및 산 촉매가 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 및 부재하에 순환될 수 있는 순환로에 공급하고, 포름알데히드 공급 총량의 50% 이상이 공급된 후, 반응 혼합물 (도입되는 아닐린 대 포름알데히드 첨가 총량의 몰비율은 1.7:1 내지 7.2:1임)을 75°C가 넘는 온도에서 0.2 시간 이상 가열하고, 생성된 메틸렌디아닐린을 중화하고, 물 및 아닐린을 분리 제거하고, 50 내지 150°C의 온도 및 0.5 내지 10 bar의 압력에서 불활성 용매의 존재 및 부재하에 정제된 메틸렌디아닐린을 포스겐화하고, 150°C 미만의 온도에서 진공 또는 불활성 가스의 공급하에 용매와 함께 또는 용매 없이 포스겐 및 HCl을 조질의 MDI로부터 제거한 후, 190°C 이하의 온도에서 이소시아네이트로부터 용매를 분리 제거하고, 2,2'-, 2,4'- 또는 4,4'-MDI 또는 이와 같은 이성체를 둘 이상 포함하는 혼합물을 2 내지 50 mbar의 압력 및 150 내지 250°C의 온도에서 종류 및 결정화 중 하나 또는 둘다에 의해 분리제거하는 것을 포함하는 반연속식 방법으로 메틸렌비스(페닐 이소시아네이트)를 제조하는 방법.

### 청구항 11.

아닐린 및 산 촉매 (아닐린 대 산 촉매의 몰비율은 1:0.6 내지 1:0.01임)를 도입하고, 20 내지 75°C의 온도에서 노즐 또는 반응 혼합 펌프를 통해 포름알데히드를 아닐린 및 산 촉매가 순환되고 있는 순환로에 공급하고, 포름알데히드의 첨가를 완료한 후 반응 혼합물을 저장 용기로 옮기고, 0.1 내지 120분 동안 65 내지 100°C의 온도에서 가열한 후, 반응 혼합물을 반응기에서 0.2 내지 48시간 동안 105 내지 150°C의 온도에서 가열하고, 반응 혼합물을 60 내지 110°C에서 중화하고, 수성상을 상분리에 의해 분리 제거하고, 미반응 아닐린을 종류에 의해 유기상으로부터 분리 제거하고, 정제된 단량체 메틸렌디아닐린(MDA) 및 중합체 MDA를 포함하는 조질의 MDA를 불활성 용매의 존재하에 50 내지 150°C의 온도 및 0.5 내지 10 bar의 압력에서 포스겐화하고, 용매와 함께 또는 용매 없이 포스겐 및 HCl을 처리 생성물인 조질의 MDI로부터 50 내지 149°C의 온도에서 제거한 후, 염소-함유 화합물과 함께 또는 염소-함유 화합물 없이 용매를 150 내지 209°C의 온도에서 분리 제거하는 것을 포함하는 반연속식 방법으로 단량체 MDI 및 중합체 MDI를 포함하는 조질의 MDI를 제조하는 방법.

### 청구항 12.

제11항에 따라 조질의 MDI를 제조하고, 단량체 MDI를 2 내지 50 mbar의 압력 및 150 내지 250°C의 온도하에 종류에 의해 조질의 MDI로부터 분리 제거하는 것인 중합체 MDI의 제조 방법.

### 청구항 13.

제11항에 따라 조질의 MDI를 제조하고 단량체 MDI를 2 내지 50 mbar의 압력 및 150 내지 250°C의 온도에서 종류에 의해 조질의 MDI로부터 분리 제거하는 것인 단량체 MDI의 제조 방법.

### 청구항 14.

가수분해가능 염소 함량이 0.1% 미만이고, 모노클로로벤젠 중 1:5 희석율에서 요오드 색상 지수가 30 미만인 제7항 내지 제13항 중 어느 한 항의 공정에 의해 얻어질 수 있는 폴리이소시아네이트.

### 청구항 15.

산 촉매의 존재 또는 부재하에 아닐린을 도입하고, 혼합 부재를 통해 포름알데히드를 아닐린이 산 촉매의 존재 또는 부재하 및 앞서 첨가된 포름알데히드의 존재 또는 부재하에 순환되고 있는 순환로에 산 촉매의 존재 또는 부재하에 공급하고, 포름알데히드 공급 총량의 50% 이상이 공급된 후에, 반응 혼합물을 75°C가 넘는 온도로 가열하는 반연속식 공정으로 산 촉매의 존재하에 아닐린과 포름알데히드를 반응시켜 제조된 메틸렌디아닐린의, 70 내지 120°C의 온도 및 0.8 내지 5 bar의 압력에서 하나 이상의 단계로 수행하는 포스젠화에 의한 폴리이소시아네이트의 제조 방법.

### 청구항 16.

제15항에 있어서, 포스젠헤를 교반 탱크, 다단식 교반 탱크, 칼럼 반응기, 관형 반응기 또는 이들의 조합에서 불활성 용매 중에서 수행하는 방법.

### 청구항 17.

제15항에 있어서, 포스젠헤를 하나 이상의 불활성 유기 용매의 존재하에 2단계 반응으로 수행하며, 제1 포스젠헤 단계는 정적 혼합기에서 수행하고, 제2 포스젠헤 단계는 정지-시간 장치에서 수행하는 방법.

### 청구항 18.

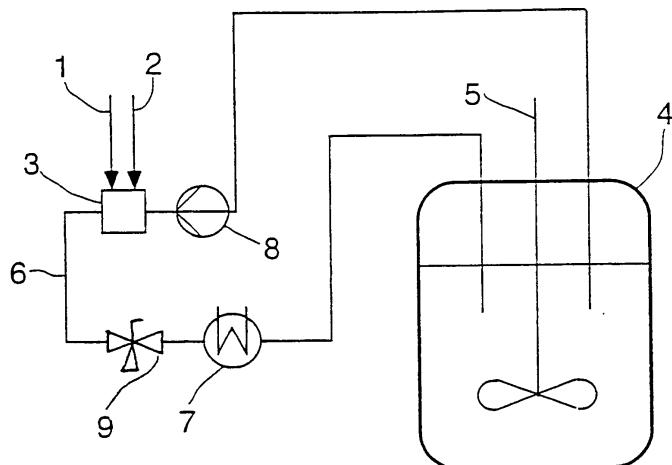
제17항에 있어서, 정지-시간 장치 중 포스젠헤 대 염화 수소의 질량비는 동시에 액체상에서는 10 내지 30:1이고 기체상에서는 1 내지 10:1인 방법.

### 청구항 19.

제15항에 있어서, 제1 포스젠헤 단계의 온도가 90 내지 120°C인 방법.

도면

도면1



## 도면2

