

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-520564

(P2017-520564A)

(43) 公表日 平成29年7月27日(2017.7.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C07C 209/78 (2006.01)	C07C 209/78	4H006
C07C 211/50 (2006.01)	C07C 211/50	4H039
C07B 61/00 (2006.01)	C07B 61/00 300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2016-575046 (P2016-575046)	(71) 出願人	515266223 コベストロ、ドイチュラント、アクチエン ゲゼルシャフト COVESTRO DEUTSCHLAN D AG ドイツ連邦共和国51373レーパーケー ゼン、カイザー-ビルヘルム アレー、6 O
(86) (22) 出願日	平成27年6月22日 (2015. 6. 22)	(74) 代理人	100091982 弁理士 永井 浩之
(85) 翻訳文提出日	平成29年2月21日 (2017. 2. 21)	(74) 代理人	100091487 弁理士 中村 行孝
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/063923	(74) 代理人	100082991 弁理士 佐藤 泰和
(87) 国際公開番号	W02015/197520		
(87) 国際公開日	平成27年12月30日 (2015. 12. 30)		
(31) 優先権主張番号	14173582.9		
(32) 優先日	平成26年6月24日 (2014. 6. 24)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンの製造方法

(57) 【要約】

本発明は、アニリンおよびホルムアルデヒドからジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン(MDA)を調製する方法であって、開始の間、ホルムアルデヒドに対して十分に過剰なアニリンが確保されていることを管理する方法であって、当該過剰な量は、少なくとも105%の、ホルムアルデヒドに対するアニリンの生産するMDAの目標処方に対して所望するモル比である方法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホルムアルデヒド(2)に対するアニリン(1)の所望するモル比、 $A/F_{\text{目標}}$ において、アニリン(1)とホルムアルデヒド(2)とを反応させることにより、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン(MDA)を製造する方法であって、

変法 A :

A . I) 反応器内に、アニリン(1)およびホルムアルデヒド(2)を導入して、該反応器内において酸触媒(3)の非存在下、アニリン(1)とホルムアルデヒド(2)とを反応させてアミナールを生成し、次いで、得られた反応混合物を水相とアミナール含有有機相に分離する工程 ;

A . II) 反応器内において、工程 A . I) で得られたアミナール含有有機相の少なくとも一部を酸(3)と反応させて、該アミナールが反応してジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを生成する工程 ;

該方法を開始および/または少なくとも工程 A . I) の中断後に該方法を再開するための以下の工程 :

A . I . 1) 時点 t_0 において開始し、アニリン(1)を質量流量 m_1 で工程 A . I) の反応器内に導入する工程 ; および

A . I . 2) 時点 t_1 において開始し、時点 t_1 に質量流量 $m_2 = 0$ から始まり時点 t_2 に質量流量 $m_2 = m_{2\text{目的}}$ まで、ホルムアルデヒド(2)を工程 A . I) の反応器内に導入し、ここで $t_2 > t_1 > t_0$ である工程 ; を含んでなり、

A . II . 1) 工程 A . II) も中断された場合には、さらに、アミナール含有有機相が初めて工程 A . II) の反応器内に、遅くとも、導入された際に、導入されるやいなや、または導入後に、酸(3)を工程 A . II) の反応器内に導入する工程 ; をも含んでなり、

ここで、 $t_1 \sim t_2$ の期間中、工程 A . I . 1) のアニリン(1)の導入および工程 A . I . 2) のホルムアルデヒド(2)の導入が、工程 A . I) の反応器内に導入された総アニリン(1)量の、工程 A . I) の反応器内に導入された総ホルムアルデヒド(2)量に対する瞬間モル比、 $A/F_{\text{瞬間}}$ は、常に 2 および $1.05 \cdot A/F_{\text{目標}}$ であるように起こる変法 A、あるいは、

変法 B :

B . I) 反応器内においてアニリン(1)と酸(3)を反応させて、使用した酸(3)のアニリニウム塩を含有する反応混合物を生成する工程 ;

B . II) 反応器内において、工程 B . I) で得られた反応混合物の少なくとも一部をホルムアルデヒド(2)と反応させて、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを生成する工程 ;

該方法を開始および/または工程 B . I) および B . II) の中断後に該方法を再開するための以下の工程 :

B . I . 1) 時点 t_0 において開始し、アニリン(1)をアニリン質量流量 m_1 で工程 B . I) の反応器内に導入する工程 ;

B . I . 2) アニリン(1)の導入前、導入と同時にまたは導入後に酸(3)を導入する工程 ; および

B . II . 1) 時点 t_1 において開始し、時点 t_1 に質量流量 $m_2 = 0$ から進行し、時点 t_2 に質量流量 $m_2 = m_{2\text{目的}}$ まで、場合によりさらなるアニリン(1)と一緒に、場合によりさらなる酸(3)と一緒に、ホルムアルデヒド(2)を工程 B . II) の反応器内に導入し、ここで、 $t_2 > t_1 > t_0$ である工程 ; を含んでなり、

ここで、 $t_1 \sim t_2$ の期間中、工程 B . I . 1) および場合により B . II . 1) のアニリン(1)の導入および工程 B . II . 1) のホルムアルデヒド(2)の導入が、工程 B . I) の反応器内に導入された総アニリン(1)量、および存在している場合、工程 B . II) の反応器内に導入された総アニリン(1)量の、工程 B . II) の反応器内に導入された総ホルムアルデヒド(2)量に対する瞬間モル比、 $A/F_{\text{瞬間}}$ は、常に 2 および

10

20

30

40

50

1.05・A/F_{目標}であるように起こる変法B
のいずれかに従う、方法。

【請求項2】

前記両変法の前記工程I)およびII)を連続プロセスで実施する、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記両変法のA/F_{目標}が、1.5~20、好ましくは1.5~10、特に好ましくは1.5~6の値を有する、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

前記両変法の $t_1 - t_0$ が0.001時間を超えるものである、請求項1~3の一項または複数項に記載の方法。

10

【請求項5】

前記両変法の $t_2 - t_1$ が30時間未満である、請求項1~4の一項または複数項に記載の方法。

【請求項6】

前記両変法の前記質量流量 m_1 が1000kg/時である、請求項1~5の一項または複数項に記載の方法。

【請求項7】

前記両変法の前記質量流量 m_2 目的が300kg/時以上である、請求項1~6の一項または複数項に記載の方法。

20

【請求項8】

前記両変法の時点 t_1 が、この時点で各反応器がその最大容量の1%~99%、好ましくは10%~90%、特に好ましくは20%~80%の程度までアニリンで満たされているように選択される、請求項1~3および5~7の一項または複数項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アニリンおよびホルムアルデヒドからジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン(MDA)を調製する方法であって、開始手順の間、生産するMDAの目標処方に望ましいホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比が少なくとも105%である、ホルムアルデヒドに対して十分に過剰なアニリンが存在していることを確保することを管理する方法に関する。

30

【背景技術】

【0002】

連続的または部分的に非連続的MDA製造については、例えば、欧州特許公開第1616890(A1)号、米国特許第5286760号、欧州特許公開第451442号および国際公開第99/40059号に開示されている。ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを生成するための芳香族アミンおよびホルムアルデヒドの酸性縮合は複数の反応段階で進行する。

【0003】

アミナル工程では、ホルムアルデヒドは酸触媒の非存在下でアニリンと最初に縮合し、脱水してアミナルを生成する。それから、第一段階において酸触媒の存在下、MDAを生成するための転位が起こり、パラおよびオルト-アミノベンジルアニリンを生成する。第二段階でアミノベンジルアニリンが転位してMDAを生成する。アニリンとホルムアルデヒドとの酸触媒反応の主要生成物はジアミン4,4'-MDAであり、その位置異性体は2,4'-MDAおよび2,2'-MDAであり、より高級なホモログもある。

40

【0004】

中和工程では、アニリンおよびホルムアルデヒドは酸触媒存在下アミノベンジルアニリンに直接転換し、これは続いて反応して二環MDA異性体および二環より大きいMDAホモログをさらに生成する。

50

【0005】

酸性反応混合物の調製のための方法の変法にかかわらず、この後処理は塩基を用いた中和による先行技術に従って開始される。中和反応を、通常、さらなる物質の添加なしで、例えば、90 ~ 100 の温度で実施する。(H.J.Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 223 (1974))。しかしながら、例えば、干渉する副生成物の分解を促進するために異なる温度レベルでも実施できる。アルカリ元素およびアルカリ土類元素の水酸化物が塩基として好適である。NaOH水溶液の使用が好ましい。

【0006】

中和後、分液槽で有機相を水相から分離する。水相を分離した後に残る粗MDAを含む有機相に対して、さらに後処理工程を施す(例えば、粗MDAから残留塩類を洗い出すために水(塩基性洗浄液)で洗浄する)。このように精製した粗MDAを、続けて、蒸留、抽出または結晶化などの好適な方法により、混合物中に存在する過剰なアニリン、水および他の物質(例えば、さらなる溶媒)を除去する。先行技術において慣例である後処理は、例えば、欧州特許公開第1652835(A1)号、第3頁第58行~第4頁第13行、または欧州特許公開第2103595(A1)号、第7頁第21行~第37行に開示されている。

10

【0007】

欧州特許公開第2486975(A1)号は、MDA調製における特定の攪拌機-反応器の使用について開示している。ここで、局在的過剰なホルムアルデヒドが網状高分子の生成をもたらす得ることに言及している。しかしながら、この特許出願には、反応の開始(すなわち、任意の中断後の製造方法の開始または再開)の構成に関する詳細な記載がない。具体的には、この特許出願では、開始手順中の「A/F比」(ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比)が、通常運転中のA/F比より大きくすべきであることを教示していない。

20

【0008】

欧州特許公開第1616890(A1)号では、アニリンおよびホルムアルデヒドが酸触媒非存在下で先ず反応してアミナルを生成し、その後、アミナルを酸触媒と混合して、20 ~ 100 の温度および0 ~ 20重量パーセントのこのように得られた酸性反応混合物の含水率においてさらに反応することを教示している。具体的には、設定されるアミナル中の0 ~ 5重量パーセントの含水率を有するアミナルを生成するため、ホルムアルデヒドとアニリンとの縮合後に、最初にアミナルから少なくとも部分的に水を除去し、その後、アミナルを酸触媒と混合して、20 ~ 100 の温度でさらに反応させ、このように得られた酸性反応混合物の含水率は0 ~ 20重量パーセントである。従って、このようにして、15%未満、好ましくは4% ~ 14%、特に好ましくは5% ~ 13%のプロトン化度を有するジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンの混合物を調製することができる。本明細書では、プロトン化度は、一塩基酸触媒(塩酸等)の場合、使用する酸触媒量と反応混合物中に存在するアミン官能基のモル量とのモル比である。この特許出願には、工業生産プラントの開始中の手順に関する詳細な記載がない。その実施例は室内実験である。特に、この特許出願では、開始手順中のA/F比が、通常運転中のA/F比を上回るべきであることを教示していない。

30

40

【0009】

欧州特許公開第0283757(A1)号は、同様に、MDA調製に関する。記載されている方法は、後の熱誘発転位反応前に、アニリンとホルムアルデヒドの縮合により生成したアミノベンジルアミン類に、アニリン非含有MDAを添加することに特徴がある。実施例2では、生成されたMDAの少量部分を転位反応に再循環する運転態様について記載されている(請求項6および8も参照)。言い換えれば：連続式通常運転でのMDAプラントの構成について記載されている。MDAプラントの開始中の手順の詳細は記載されていない；具体的には、反応中のA/F比と比較して開始手順中のA/F比に関する情報がない。

【0010】

50

国際公開第 99 / 40059 号は、半連続法における酸触媒存在下でアニリンをホルムアルデヒドと反応させることによりメチレンジ（フェニルアミン）を製造するために、アニリンおよび必要に応じて酸触媒を最初に投入し、ホルムアルデヒドおよび必要に応じて酸触媒を、混合機器により、アニリン、必要に応じて酸触媒および必要に応じて前に添加したホルムアルデヒドを循環する回路中に供給し、供給されるホルムアルデヒド総量の少なくとも 50% を導入後に反応混合物を 75 より高い温度にすることを教示している。供給されるホルムアルデヒド総量の少なくとも 50% の量までの添加を、20 ~ 75 の回路中の反応混合物の温度において実施する。

【0011】

MDA 調製のための反応の開始中、通常運転中のものから逸脱する A / F 比を使用することを示唆している先行技術の上記文書はない。従って、通常運転中、このように、反応の化学量論によって上記に規定された A / F 比（2 : 1）を使用することは、全く先行技術の慣習である。しかし、先行技術は、開始手順中に一層大きい A / F 比を維持することを決して示唆していない。

10

【0012】

MDA 調製方法の品質は、製品の反応物中の望ましくない副生成物の含有率により第一に規定される。第二に、製造方法の品質は、開始からのプロセス全体、生産の技術的不良もプロセス中の介入を必要とする問題もなく運転できるプロセスの稼働停止までの通常生産により、および出発物質、中間体または最終製品の損失が発生しないことにより規定される。

20

【0013】

このような問題は、例えば、アミナル反応の開始中に起こり得る。このような問題は、例えば、装置（アミナル槽、アミナル冷却器ならびにアミナル分離器および管路）上のケーキングおよび閉塞物につながる高分子量固形物の生成であり得る。

【0014】

先行技術に記載された方法は、最終製品の品質劣化なく高収率で MDA を調製することを可能とするが、通常運転での方法についてのみを記載している。所望する負荷で安定した運転状態に到達するまでの開始過程（「開始時間」として知られる）は考慮されていない。運転していない生産プラントから進行する（例えば、整備目的に停止した後）、半連続的または連続的に運転される産業的方法は、瞬時に生産停止前の方法パラメータに戻すことができない。出発原料および装置は、加熱されなければならない、装置は不活性化させなければならないかもしれず、装置への出発原料の供給は、所望する値に徐々に増加する。開始時間および稼働停止時間は毎日の生産方法で頻繁に起こり、反応器または別のプラント装置の開放または他の機械的介入に必ずしも関係しないが、様々な他の理由、例えば、原料不足などの製造プラントの停止および再開とも関係し得る。これらの開始時間は、実際、ホルマリンに対するアニリンの所望のモル比の逸脱が起こり得ることに特徴付けられる。

30

【発明の概要】

【0015】

従って、アミナル反応が開始する間の時間に焦点を置いた、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを製造するための改善された製造方法を有することが望ましいと考えられる。このような方法を提供することが本発明の目的である。

40

【0016】

本発明に従えば、好ましくは 1.5 ~ 20、特に好ましくは 1.5 ~ 15、非常に特に好ましくは 1.5 ~ 10、非常に極めて好ましくは 1.5 ~ 6 の値を有する A / F_{目標} のホルムアルデヒド（2）に対するアニリン（1）の所望するモル比において、アニリン（1）とホルムアルデヒド（2）とを反応させることにより、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン（MDA）を製造する方法であって、

変法 A :

A . I) 反応器内に、アニリン（1）とホルムアルデヒドを導入して、該反応器内にお

50

いて酸触媒(3)の非存在下、アニリン(1)とホルムアルデヒド(2)とを反応させてアミナルを生成し、次いで、得られた反応混合物を水相とアミナル含有有機相に分離する工程；

A . I I) 反応器内において、工程 A . I) で得られたアミナル含有有機相の少なくとも一部を酸(3)と反応させて、該アミナルが反応してジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを生成する工程；

該方法を開始および/または少なくとも工程 A . I) の中断後に該方法を再開するための以下の工程：

A . I . 1) 時点 t_0 において開始し、アニリン(1)を質量流量 m_1 で工程 A . I) の反応器内に導入する工程；および

A . I . 2) 時点 t_1 において開始し、時点 t_1 に質量流量 $m_2 = 0$ から始まり時点 t_2 に質量流量 $m_2 = m_{2 \text{ 目的}}$ まで、ホルムアルデヒド(2)を工程 A . I) の反応器内に導入し、ここで $t_2 > t_1 > t_0$ である工程；を含んでなり、

A . I I . 1) 工程 A . I I) も中断された場合には、さらに、アミナル含有有機相が初めて工程 A . I I) の反応器内に、遅くとも、導入された際に、導入されるやいなや、または導入後に、好ましくは導入されるやいなや、または導入後に、特に好ましくは導入後に、酸(3)を工程 A . I I) の反応器内に導入する工程；をも含んでなり、

ここで、 $t_1 \sim t_2$ の期間中、工程 A . I . 1) のアニリン(1)の導入および工程 A . I . 2) のホルムアルデヒド(2)の導入が、工程 A . I) の反応器内に導入された総アニリン(1)量の、工程 A . I) の反応器内に導入された総ホルムアルデヒド(2)量に対する瞬間モル比、 $A / F_{\text{瞬間}}$ は、常に 2 および $1.05 \cdot A / F_{\text{目標}}$ であるように起こる変法 A、あるいは、

変法 B：

B . I) 反応器内においてアニリン(1)と酸(3)を反応させて、使用した酸(3)のアニリニウム塩を含有する反応混合物を生成する工程；

B . I I) 反応器内において、工程 B . I) で得られた反応混合物の少なくとも一部をホルムアルデヒド(2)と反応させて、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを生成する工程；

該方法を開始および/または工程 B . I) および B . I I) の中断後に該方法を再開するための以下の工程：

B . I . 1) 時点 t_0 において開始し、アニリン(1)をアニリン質量流量 m_1 で工程 B . I) の反応器内に導入する工程；

B . I . 2) アニリン(1)の導入前、導入と同時にまたは導入後に酸(3)を導入する工程；および、

B . I I . 1) 時点 t_1 において開始し、時点 t_1 に質量流量 $m_2 = 0$ から進行し、時点 t_2 に質量流量 $m_2 = m_{2 \text{ 目的}}$ まで、場合によりさらなるアニリン(1)と一緒に、場合によりさらなる酸(3)と一緒に、ホルムアルデヒド(2)を工程 B . I I) の反応器内に導入し、ここで $t_2 > t_1 > t_0$ である工程；を含んでなり、

ここで、 $t_1 \sim t_2$ の期間中、工程 B . I . 1) および場合により B . I I . 1) のアニリン(1)の導入および工程 B . I I . 1) のホルムアルデヒド(2)の導入が、工程 B . I) の反応器内に導入された総アニリン(1)量、および存在している場合、工程 B . I I) の反応器内に導入された総アニリン(1)量の、工程 B . I I) の反応器内に導入された総ホルムアルデヒド(2)量に対する瞬間モル比、 $A / F_{\text{瞬間}}$ は、常に 2 および $1.05 \cdot A / F_{\text{目標}}$ であるように起こる変法 B のいずれかに従う、方法によりこの目的を達成する。

【発明の具体的説明】

【0017】

本発明の目的のための「ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン」は、以下の種類のアミン類およびアミン混合物：

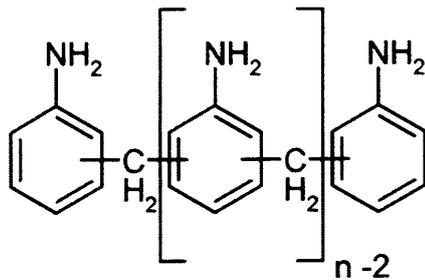
10

20

30

40

【化 1】



10

である。

【0018】

上記式中、 n は2以上の自然数である。以下において、 n が2の場合におけるこの種の化合物をジフェニルメタン系ジアミンまたはジアミノジフェニルメタン（以後、MMDA）とも呼ぶ。 n が2を超える場合におけるこの種類の化合物は、本発明の目的のため、ジフェニルメタン系ポリアミンまたはポリフェニレンポリメチレンポリアミン（以後、PMDA）とも呼ぶ。この2種の混合物を、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミン（以後MDA）とも呼ぶ。産業的に、ジアミンとポリアミンとの混合物を、ホスゲン化によりジフェニルメタン系の対応するジイソシアネートおよびポリイソシアネートに主に転換する。

20

【0019】

両方の変法では、工程I)およびII)の反応器は、同じでも異なってもよい。このことは、変法A)では、反応器内に残る工程A.I)で生成したアミナルに酸を添加すること、またはアミナルを別の反応器内に移動してそこに酸(3)を添加すること、のいずれも可能であることを意味する。変法B)では、反応器内に残る工程B.I)アニリン(1)と酸(3)から生成した反応生成物にホルムアルデヒド(2)を添加すること、またはアニリン(1)と酸(3)との反応生成物を別の反応器内に移動してそこにホルムアルデヒド(2)を添加すること、のいずれも可能である。さらに、用語「反応器」は、本発明の目的のため、反応器カスケードが使用される場合も含む（言い換えれば、本文脈中、1つ(a)は不定冠詞であり、数を指示するものでない解釈すべきである）。

30

【0020】

両方の変法では、工程I)およびII)を連続的または半連続的に、好ましくは連続的に実施する。

【0021】

ホルムアルデヒド質量流量 $m_{2目的}$ は、所望する生産能力（所望する負荷、「目的負荷」）でのホルムアルデヒド質量流量 m_2 である。目的とするホルムアルデヒド(2)に対するアニリン(1)のモル比、 $A/F_{目標}$ 、即ち、目標処方物におけるホルムアルデヒド(CH_2O)に対するアニリンのモル比：

【数 1】

$$A/F_{目標} = [m_{1目的}/M_1] / [m_{2目的}/M_2]$$

40

[式中、 M_1 は、アニリンのモル質量であり、かつ、 M_2 はホルムアルデヒド(CH_2O)のモル質量である。]

は、目的負荷での供給流(1)および(2)の規模を決定する。従って、 $A/F_{目標}$ 比は、生産の開始の終結後の期間に関係する。

【0022】

変法Aの場合、 t_1 から t_2 の期間における瞬間モル比 $A/F_{瞬間}$ は、既に時点 t_1 までに工程A.I)の反応器内に導入されたアニリン(1)の既知の量を考慮して、特定の

50

時点 t において、工程 A . I) の反応器への既知の供給流 (1) および (2) から単純な方法で、導き出すことができる。変法 B) の場合、 t_1 から t_2 の期間における瞬間モル比 $A / F_{\text{瞬間}}$ は、時点 t_1 までに工程 B . I) の反応器内に導入されたアニリン (1) の既知の量を考慮して、特定の時点 t において、工程 B . I) の反応器または工程 B . I I) の反応器への既知の供給流 (1) および (2) から類似の方法で導き出すことができる。工程 B . I I . 1) のアニリンを、さらに工程 B . I I) の反応器内に導入する可能性がある場合には、瞬間モル比 $A / F_{\text{瞬間}}$ を決定するために、 t_1 から t_2 の期間、これを工程 B . I . 1) のアニリンに加える。このような工程 B . I I . 1) で添加されたアニリンが、アニリニウム塩として存在するように、酸と事前に混合する場合、1モルのアニリンは1モルの酸と反応し、1モルのアニリニウム塩を生成するため、計算は変わらない。瞬間モル比、 $A / F_{\text{瞬間}}$ を算出する目的のため、あたかも全アニリン (1) が遊離型で存在するかのように計算を実施できる。

10

【 0 0 2 3 】

開始手順中、瞬間的に行き渡るホルムアルデヒド (2) に対するアニリン (1) のモル比 $A / F_{\text{瞬間}}$ は、本発明によれば、目標値 $A / F_{\text{目標}}$ が該 $A / F_{\text{瞬間}}$ により下からではなく基本的に上から近づかれるように、常に設定される。これは、例えば、2 . 0 の所望する $A / F_{\text{目標}}$ 比の場合、少なくとも2 . 1 のホルムアルデヒド (2) に対するアニリン (1) の瞬間モル比 $A / F_{\text{瞬間}}$ が、 t_1 から t_2 の期間実際に維持されることを意味する。所望する負荷に到達した後、即ち、 t_2 の時点で所望するホルムアルデヒド質量流量 m_2 目的に到達した後、ホルムアルデヒド (2) に対するアニリン (1) のモル比が、 $A / F_{\text{目標}}$ に設定される (選ばれた例においてはつまり2 . 0) 。理論的には、2モルのアニリンは、1モルのホルムアルデヒドと反応し、1モルのジアミノジフェニルメタンが生成されるため、この例は、運転の化学量論的様式の場合を説明している。

20

【 0 0 2 4 】

現実のシステムにおいて、異性体のジアミノジフェニルメタンに加えて、目標処方物中に、2 . 0 の $A / F_{\text{目標}}$ 比で、より高級なホモログが常に生成され、反応終了時に導入されたアニリンの一部が変化することなく得られた反応混合物中に存在する。

【 0 0 2 5 】

本発明の方法の実施態様を以下に説明する。文脈から明白に反対でない限り、これらは何らかの方法で互いに合わせることができる。

30

【 0 0 2 6 】

M D A を調製するための生産プラントを、 x [k g (ホルムアルデヒド / h)] の m_2 目的の目的負荷で運転する場合、この目的負荷は、最初に負荷 m_2 目的を例えば $0 . 2 5 x$ の値に設定し、次いで中間段階 $m_2 = 0 . 5 0 x$ および $m_2 = 0 . 7 5 x$ を経由して、 t の期間にわたり、値 $m_2 = x = m_2$ 目的まで負荷を増大させることで達成できる。

【 0 0 2 7 】

M D A 生産の開始は、全ての運転に関連するパラメータを考慮して、第一にそして最も重要なことに、初期値 $m_2 = 0 . 0 x$ から $m_2 = x$ への負荷の増大が速やかにかつ連続的にかつ好ましくは直線的に (段階的にまたは無段階で) 実施できる場合に問題なく起こる。反応空間におけるアミンのホルムアルデヒドとの不十分な混合に対処し、同様に生産性を失わないため、負荷は、反応ラインの目標負荷 (即ち、一般的に名目上の負荷 ; しかし、目標負荷は、例えば需要が低い場合、名目上の負荷から逸脱してもよい) の少なくとも30%に速やかにかつ無段階で増大させるべきである。例えば、技術的理由または製品の需要が低いことを理由として、所望する目標負荷が名目上の負荷より低い場合、即ち、半 - 負荷運転の場合でも、方法は類似である。

40

【 0 0 2 8 】

負荷は、好ましくは、速やかに30%から95%へ、非常に好ましくは35%から80%へ、特に好ましくは40%から60%へ増大させる。名目上の少なくとも30%を達成するまでの開始手順は、30時間未満、好ましくは20時間未満、特に好ましくは10時間未満、非常に好ましくは5時間未満の開始時間内に実施されるべきである。

50

【0029】

この例は、多くの可能な開始手順に対する当然な例証にすぎず、正確な構成は生産プラントの特定の事情に依存するため、一般化することはできない。しかし、全ての考え得る開始手順にある共通の特性は、所望する目的負荷 x が一定期間経過後にしか到達しないことである。この期間は、開始時間を指す。用語「開始」とは、具体的に、短い停止または計画された停止の後のプラントの再開を指す。

【0030】

2種以上のMDA反応ラインを並行して運転する場合、1つの反応器ラインを開始させ、他の反応器ラインを連続して開始させることが可能であるが、そのような場合でなくてもよい。補助システムが、例えば、過剰アニリン、反応の水、およびプラントの開始手順の間に問題なく水性アニリンおよび水性ホルムアルデヒドを経て当該製造方法に導入される水を取り上げさらに処理できるよう配備された場合は、すべてのMDA反応器ラインをほぼ同時に開始させることが可能である。

10

【0031】

本発明のさらなる態様において、変法A)およびB)の両方において、 $t_1 - t_0$ は0.001時間を超えるものであり、好ましくは0.005時間を超えて5時間未満、特に好ましくは0.01時間を超えて3時間未満である。

【0032】

本発明のさらなる態様において、変法A)およびB)の両方において、 $t_2 - t_1$ は30時間未満である。この期間は、好ましくは0時間を超えて20時間未満、特に好ましくは10時間未満、非常に好ましくは5時間未満である。

20

【0033】

本発明のさらなる態様において、工程I)における質量流量 m_1 は、変法A)およびB)の両方において、1時間あたり1000kg以上である。この質量流量は、好ましくは1時間あたり2000kg以上～1時間あたり200000kg以下、より好ましくは1時間あたり3000kg以上～1時間あたり100000kg以下である。

【0034】

本発明のさらなる態様において、工程I)における質量流量 $m_{2目的}$ は、変法Aまたは変法Bのいずれかにおいて、1時間あたり300kg以上である。この質量流量は、好ましくは1時間あたり400kg以上～1時間あたり100000kg以下、より好ましくは1時間あたり500kg以上～1時間あたり50000kg以下である。

30

【0035】

両変法において、使用されるホルムアルデヒド(2)は、全ての公知のホルムアルデヒドの生産方法から発生させることができる。単なる例示目的で銀触媒方法に言及してもよい。

【0036】

本発明の方法のさらなる態様において、変法A)およびB)の両方において、時点 t_1 は、この時点で、各反応器(即ち、工程A.I)または工程B.II)の反応器)がアニリン(1)で、その用量の(反応器の利用可能な内部用量に対して)1%～99%、好ましくは10%～90%、特に好ましくは20%～80%充填されるように選択される。

40

【0037】

粗生成物が得られるまで通常運転で、変法A)およびB)において方法を実施する方法を以下により詳細に説明する。

【0038】

変法A)に従ったジフェニルメタン系粗製ジアミンおよび粗製ポリアミンの調製を以下のような例によって要約できる：

a) 工程A.I)の主要手順：反応器(「アミナル反応器」)内でアニリンとホルムアルデヒドとを酸触媒の非存在下で縮合し、アミナルおよび水を生成して、得られたアミナルをアミナル反応器から排出し、かつ

b) 主にアミナル反応の縮合水由来である工程a)からの水および出発物質ホルムア

50

ルデヒドの水を、少なくとも部分的にアミナル反応からの反応混合物の水相として分離し、かつ

c) 工程 A . I I) の主要手順：工程 b) からのアミナルは酸触媒の存在下で転位して M D A を生成する。

【 0 0 3 9 】

工程 a) におけるアニリンとホルムアルデヒドとの縮合を、先行技術に従っていずれの方法により実施できる。本明細書で、アニリンおよびホルムアルデヒド水溶液を、1 . 5 ~ 2 0、好ましくは1 . 5 ~ 1 0、特に好ましくは1 . 5 ~ 6 の範囲のモル比で、2 0 ~ 1 2 0、好ましくは4 0 ~ 1 1 0、特に好ましくは6 0 ~ 1 0 0 の温度で通常通りに縮合してアミナルおよび水を生成する。工程 A . I の反応器を、大気圧または大気圧超えで運転する。1 . 0 5 ~ 5 bar 絶対圧が好ましく、非常に好ましくは1 . 1 ~ 3 bar、非常に特に好ましくは1 . 2 ~ 2 bar 絶対圧である。圧力は、圧力調節バルブまたはアミナル反応器およびアミナル分離器のオーバーフローのオフガスシステムを接続することによって維持される。アミナル分離器および水相の流出は、ケーキングを防止するために好ましくは加熱される。好適なアニリンのグレードは、例えば、欧州特許第 1 2 5 7 5 2 2 (B 1) 号、欧州特許公開第 2 1 0 3 5 9 5 (A 1) 号および欧州特許第 1 8 1 3 5 9 8 (B 1) 号に記載されている。水中に 3 0 質量% ~ 5 0 質量% のホルムアルデヒドを含むホルマリン (ホルムアルデヒドの水溶液) の工業グレードを使用するのが好ましい。しかしながら、より低濃度またはより高濃度のホルムアルデヒド溶液またはガス状ホルムアルデヒドもあり得る。

10

20

【 0 0 4 0 】

工程 A . I) の反応器 (「アミナル反応器」とも言及される) および工程 A . I I) の反応器 (「転位反応器」とも言及される) は、有利には互いに異なっている。しかし、同一の反応器内で工程 A . I) および A . I I) を実施することは排除されていない。

【 0 0 4 1 】

第一に、1 0 ~ 6 0 の温度において、「供給アニリン」をアミナル反応器内に入れることができる。アミナルを転位反応器へポンプで送るアミナルポンプを保護するため、アミナル分離器に一定の量のアニリンも入れる。供給アニリンは、新鮮なアニリン、および必要に応じて M D A 蒸留 (以下にさらにより詳細に説明する；工程 h 参照) からのアニリン、および必要に応じて廃水処理からのアニリンからなる。

30

【 0 0 4 2 】

次いで、例えばアニリンが既に導入されると同時に、ホルマリンが、最初に充填されよく攪拌されたアニリンに添加され、供給流から製品の取り出しまでのプラント全体はいつでも運転する状態にするべきである。代わりに、供給アニリンは適度に冷却されてもよい。アミナル反応器には、関与する反応の熱を除去するために熱交換器が備わっている。理論的には、冷却されたホルマリンを反応の熱を取り除くために用いることもできる。反応空間内へのホルマリンの導入当初において、「無限の」過剰なアニリンが存在している。

【 0 0 4 3 】

低い A / F_{目標} 比において、アミナル分離器において固体 (「アミナル固体」) の沈殿の危険性がある。A / F_{目標} 値の達成に必要なホルマリンが部分的にしかアミナル反応へ導入されず、残留ホルマリンが酸の導入の直前、導入と同時にまたは導入後に反応混合物内へ供給される「ホルマリン分割 (split)」は、固体生成を防止するために、アミナル部分においてホルムアルデヒドに対するアニリンの十分に高いモル比で作用させることを可能にする。また、相分離が素早く進行する範囲で作用させることも可能である (相分離の持続期間は、ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比の関数として最小値を通る)。

40

【 0 0 4 4 】

t₂ の時点に到達するまで、少なくとも目標処方物で与えられた A / F_{目標} 比の 1 . 0 5 倍が維持されるような量でアニリンを導入する。続けて、アニリンの質量流量 m₁ を、

50

目標処方物で与えられた A / F 目標比が守られるように変更する。

【0045】

好ましくは、出発物質アニリンおよびホルマリンを、混合後に反応混合物として上からアミナル反応器へ導入する。アミナル反応器内で生成され、アミナルを含有する反応混合物を、サイフォンを経由してアミナル分離器内へ送る。アミナル反応器内のレベルは、サイフォンおよびアミナル反応溶液と混合装置中の出発物質の接触によって維持され、これは閉塞をもたらすが防止される。同様に、好ましくはないが、下からアミナル反応器へ出発物質を供給し、オーバーフローで反応器を運転することも考えられる。

【0046】

工程 b) では、アミナル有機相と水相を、20 ~ 120、好ましくは40 ~ 110、特に好ましくは60 ~ 100の温度で、好ましくは大気圧で分離する。相分離を大気圧より僅かに高い圧力下でも実施できる。

【0047】

工程 c) でのアミナルの転位を、酸触媒、通常、塩酸などの強鉱酸の存在下で行う。0.001 ~ 0.9、好ましくは0.05 ~ 0.5のアニリンに対する鉱酸のモル比で鉱酸を使用するのが好ましい。文献に記載されているように固体酸触媒を使用することも通常可能である。本明細書で、ホルムアルデヒドをアニリンと酸触媒との混合物中に導入でき、反応溶液を段階的加熱により完全に反応できる。別の方法として、アニリンおよびホルムアルデヒドを先ず前反応させて、次いで、水の除去があってもなくても、酸触媒またはさらなるアニリンと酸触媒との混合物と混合することもでき、その後、反応溶液を段階的加熱によって完全に反応させる。文献（例えば、欧州特許公開第1616890(A1)号または欧州特許公開第1270544(A1)号）に記載された多数の方法の1つにより、この反応を連続式またはバッチ式で実施できる。好適な塩酸グレードは、例えば欧州特許公開第1652835(A1)号において記載されている。

【0048】

変法 B) に従った粗ジフェニルメタン系ジアミンおよび/またはポリアミンの製造を以下のように例によって要約できる：

a) 工程 B . I) の主要手順：アニリンと酸とをホルムアルデヒドの非存在下で反応させて使用した酸のアニリニウム塩を含有する反応混合物を生成し、かつ

b) 工程 B . I I) の主要手順：使用した酸のアニリニウム塩を含有する工程 a) からの反応混合物をホルムアルデヒドと混合し、転位させて M D A を生成する。

【0049】

工程 a) におけるアニリンと酸、好ましくは塩酸との反応を、先行技術に従う方法により実施できる。塩酸水溶液の例をさらに説明するが、他の酸も使用できる。アニリンと塩酸水溶液を、1.6 ~ 100、好ましくは3.3 ~ 20の範囲で酸に対するアニリンのモル比で通常反応させる。この反応を上流の反応器または混合セクションにおいて実施でき、必要に応じて、反応混合物を一時的に貯蔵槽内に貯蔵可能である。必要に応じて、アニリンと酸との反応混合物をホルムアルデヒドと引き続き反応させるのと同じ反応器内でこの反応を実施できる。適切なアニリンのグレードは、例えば、欧州特許第1257522(B1)号、欧州特許公開第2103595(A1)号および欧州特許第1813598(B1)号に記載されている。適切な塩酸グレードは、例えば、欧州特許公開第1652835(A1)号に記載されている。

【0050】

10 ~ 60の温度において、「供給アニリン」を最初に反応器内に入れることができる。供給アニリンを新鮮なアニリン、および必要に応じて M D A 蒸留（以下にさらにより詳細に説明する；工程 h 参照）からのアニリン、および必要に応じて廃水処理からのアニリンからなる。

【0051】

それから、例えば、アニリンが既に導入された一方で、初期に投入したアニリン中に良好に混合するように注意を払いながら塩酸を添加する。攪拌機を用いて攪拌、またはさも

10

20

30

40

50

なければ反応混合物の循環（ポンプを用いて）、または攪拌と循環との組合せによりこの良好な混合を行うことができる。供給流れから製品を排出するプラント全体は、必要に応じて、いつでも運転する状態にするべきである。必要ならば、発生した反応熱を取り除くことを可能とするために、内部または外部熱交換器を反応装置に装備できる。別の方法として、供給アニリンおよび/または塩酸を適切に冷却することができる。さらなる代替操作として、反応熱を取り除くために気化冷却を使用する。

【0052】

工程b)では、工程a)からのアニリン塩化水素塩含有反応混合物をホルムアルデヒド水溶液と反応させる。例えば、欧州特許公開第1053222(A1)号に記載のように、本明細書で、ホルムアルデヒドをアニリンと酸触媒との混合物中に導入でき、反応溶液を段階的加熱により完全に反応できる。通常、20 ~ 150 の温度において反応を実施する。

10

【0053】

工程B.I)の反応器および工程B.II)の反応器は、互いに有利には異なる。しかしながら、同じ反応器内で工程B.I)および工程B.II)を実施することを除外するものではない。この反応を連続式、半連続式またはバッチ式で実施できる。

【0054】

水中に30質量% ~ 50質量%のホルムアルデヒドを含むホルマリン（ホルムアルデヒドの水溶液）の工業グレードを使用するのが好ましい。しかしながら、より低濃度またはより高濃度のホルムアルデヒド溶液またはさもなければガス状ホルムアルデヒドの使用もあり得る。

20

【0055】

半連続式またはバッチ式反応の場合、遊離アニリンおよびアニリン塩化水素塩の形態の「無限に」過剰のアニリンは、反応装置内へのホルムアルデヒド導入開始時に存在している。時点 t_2 に達するまで、目標処方物中に提供される $A/F_{\text{目標}}$ 比の少なくとも1.05倍を維持する量でホルムアルデヒドを導入する。開始手順後、目標処方物中に提供される $A/F_{\text{目標}}$ 比が順守されるようアニリンおよび/またはホルムアルデヒドの量を変更する。

【0056】

変法A)およびB)の両方において、工程c(変法A)および工程b(変法B)で、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する粗反応混合物を得る。この反応混合物の後処理を、変法A)またはB)のいずれを使用するのにかかわらず、以下のように好適に実施する：

30

d)工程c(変法A)または工程b(変法B)のジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する反応混合物を中和し、かつ

e)ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む中和反応混合物を分離槽内でジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む有機相ならびに水相に分離し、かつ

f)ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む有機相を洗浄槽内で洗浄液体によってさらに精製し、かつ

g)このように得られた混合物を分離槽内でジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む有機相ならびに水相に分離し、かつ

40

h)ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む洗浄された有機相を蒸溜によって水およびアニリンを除去する。

【0057】

工程d)では、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含む反応混合物を、必要に応じて、水および/またはアニリンを添加して中和する。先行技術に従って、中和は、通常、さらなる物質の添加なく、例えば、90 ~ 100 の温度で実施する。しかしながら、例えば、干渉する副生成物の分解を促進するために異なる温度レベルでも実施できる。好適な塩基は、例えば、アルカリ元素およびアルカリ土類元素の水酸化物である。好適にはNaOH水溶液を使用する。中和で使用する塩基を、使用する酸触媒を中和する

50

のに化学量論的に必要な量の好ましくは100%より多い量で、特に好ましくは105%~120%の量で使用する(欧州特許公開第1652835(A1)号参照)。

【0058】

次いで、工程e)において、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する中和反応混合物を、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する有機相ならびに水相に分離する。これは、アニリンおよび/または水の添加により促進できる。相分離をアニリンおよび/または水の添加により促進する場合、これらを好ましくは出来るだけ早く中和するように激しく混合しながら添加する。本明細書で、攪拌槽内または攪拌槽のカスケードあるいは混合セクションと攪拌槽との組合せで静的ミキサーを備えた混合セクションで混合を実施できる。それから、アニリンおよび/または水の添加により希釈した中和反応混合物を、その構成および/または内部のおかげで、MDA含有有機相および水相に分離、好ましくは相分離するのに特に適切である装置または、例えば、Mass-Transfer Operations, 3rd Edition, 1980, McGraw-Hill Book Co, pp. 477 to 541, or Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Vol. 21, Liquid-Liquid Extraction, E. Mueller et al., pages 272-274, 2012 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DOI: 10.1002/14356007.b03_06.pub2) or in Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology ("http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/0471238961", published online: June 15, 2007, pages 22-23参照)に記載されているような先行技術に対応している抽出装置(ミキサー-沈降カスケードまたは沈降槽)に好適に供給する。

10

【0059】

次に、工程f)において、水で有機相を洗浄し、その後、工程g)において水相を再度分離し、塩の残留含有物を除去する(好ましくは、ドイツ特許公開第2549890号、3頁に記載のように)。

20

【0060】

工程h)では、欧州特許第1813597(B1)号に記載されているように、工程g)で得られたジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する有機相から蒸留により水およびアニリンを分離する。工程g)で得られた有機相は、混合物の重量に対して、5~15重量パーセントの水の組成を有し、使用したアニリンとホルムアルデヒドの比に依存して、5~90重量パーセント、好ましくは5~40重量パーセントのアニリンおよび5~90重量パーセント、好ましくは50~90重量パーセントのジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンの組成を有する。工程g)の相分離から出た後、ジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを含有する有機相は、通常、80~150の温度を有する。

30

【0061】

このように得られたジフェニルメタン系ジアミンおよびポリアミンを、不活性条件下で公知の方法により有機溶媒中のホスゲンと反応させ、対応するジフェニルメタン系ジイソシアネートおよびポリイソシアネート、すなわちMDIを生成できる。ここで、ホスゲン化は先行技術から公知の方法のひとつにより実施できる(例えば、ドイツ特許公開第844896号またはドイツ特許公開第19817691号)。

【0062】

工程I)の開始の間、本発明による条件を順守すれば、変法A)およびB)の両方に対して以下の利点を得られる:

i) 反応器、冷却器、分離器および冷却循環ポンプ内の閉塞物および沈殿物の回避、従って、プラントを再度稼働停止して装置の洗浄目的で開く必要がないという理由による第二開始手順の回避。

ii) 閉塞物および沈殿物の生成およびその結果として装置洗浄目的のプラント停止が理由の2回目の開始手順を実施する必要がないという理由によるエネルギーの節約。

iii) 閉塞物および沈殿物の除去のための洗浄時間をなしで済ますので、反応器の稼働時間が増加するという理由によるプラント生産性の増強。

iv) 装置(反応器、冷却器、分離器および冷却循環ポンプ)の沈殿物、ケーキ状物質

40

50

および閉塞物の回避または低減およびこれに関連してプロセス運転時間の増加。

v) 装置洗浄後の廃棄物（高分子量固形物）の減少および焼却費用の節約。

v i) 複数の不十分な開始および稼動停止の結果として生成し得る規格外製品の回避：従って、このような不良品質稼動停止製品は良好な品質の M D A と混合する必要なく、最悪の場合の焼却さえ必要ない。

v i i) 相分離に悪影響を及ぼす高分子量化合物が存在しないので、水相および有機相のより良好な相分離。

【0063】

以下の図および実施例を用いて、本発明を詳細に例証するが、これらに限定するものではない。

【図面の簡単な説明】

【0064】

図1～2は、本発明の方法のアニリンおよびホルムアルデヒドの質量流量の時間に対する経過を示す。

【0065】

【図1】図1は、本発明の方法の変法A)の実施態様におけるアニリンおよびホルムアルデヒドの質量流量の時間に対する経過を示し、時間 t を x 軸にプロットし、質量流量 m を y 軸にプロットしている。時点 t_0 では、工程A・I)の反応器として本発明の用語で指定したアミナル反応器内へのアニリン（「A」と表記された図中の m_1 ）の質量流量は既に一定であり、ホルムアルデヒド（「F」と表記された図中の m_2 ）の質量流量はゼロである。

【0066】

ここで、製造を開始する必要があると決定する。この目的のため、アニリンの最大質量流量を変化させないまま、時点 t_2 でホルムアルデヒドの質量流量が目標値 $m_{2目的}$ に上昇するまで、時点 t_1 で第一反応器内へのホルムアルデヒドの質量流量を増加させる。

【0067】

アミナル反応器へ導入されたアニリンの質量流量が、反応の開始中の任意の時点で、ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比が少なくとも2であるまでにホルムアルデヒドの質量流量より多いと理解し得る。

【0068】

$t_1 \sim t_2$ の時間中、第一反応器内に既に存在するホルムアルデヒドはアニリンと完全に反応し得る。最終的に、アミナル反応器内に遊離ホルムアルデヒドは存在しない。

【0069】

【図2】図2は、図1と同様に、本発明の方法の変法A)に従ったさらなる実施態様のアニリンおよびホルムアルデヒドの質量流量の時間に対する経過を示す。ここで、時点 t_1 からのホルムアルデヒドの導入は直線的ではなく、曲線を辿る。

【実施例】

【0070】

「慣らし」製造プラントにおけるM D A製造の一般条件（稼動停止手順開始前）

連続反応方法（工程a））では、供給アニリン（90質量%のアニリンを含む）24.3トン/時および32%濃度ホルムアルデヒド水溶液（ホルマリンに対するアニリンのモル比、2.1:1）9.9トン/時（ホルムアルデヒドに対するアニリンのモル比、2.1:1）を、攪拌反応槽内で90および1.4バール（絶対圧）において混合および反応させてアミナルを生成した。反応槽は冷却循環ポンプを備えた冷却器と共に提供される。反応槽から取り出した反応混合物を、相分離装置（アミナル分離器）中に運搬した（工程b））。

【0071】

水相を除去するための相分離後、有機相を混合ノズル内で30%濃度塩酸水溶液（プロトン化度10%、すなわち、アミノ基の1モル当たりHClの0.1モルが添加される）と混合し、第一転位反応器中に供給した。転位反応を、反応器カスケード内で45～1

10

20

30

40

50

65 において実施した(工程c))。

【0072】

反応が完了した後、得られた反応混合物を、HClに対する水酸化ナトリウムのモル比1.1:1で32%濃度の水酸化ナトリウム溶液と攪拌中和槽内で混合し反応させた(工程d))。温度は115であった。絶対圧は1.4バールであった。次いで、中和反応混合物を中和分離器内で廃水回収槽に運搬される下側の水相および有機相に分離した(工程e))。

【0073】

上側の有機相を洗浄に運搬し、攪拌洗浄槽内において縮合物および/または廃水カラム(アニリン/水混合物)からの副流からの水で洗浄した(工程f))。洗浄水を洗浄水分離器(工程g))内で分離した後、このように得られた粗MDAを、蒸留により水およびアニリンを除去し、塔底製品として17トン/時のMDAを得た(工程h))。

【0074】

実施例1(比較例):ホルマリンを初期に充填したMDAプラントの開始

MDAプラントの整備作業後、空の攪拌したアミナル反応器に、ホルムアルデヒドがアミナル分離器へサイフォンを経由して流れ出るまで、32%濃度ホルムアルデヒド水溶液を充填した。アミナル反応器がこの程度まで充填された場合、ホルマリンは攪拌アミナル反応槽内に4.95トン/時の流速で流れたが、これは定格負荷の50%に相当する。

【0075】

それから、アニリン管路を開放した。反応は直ぐに開始し、冷却水回路によって反応混合物を90まで調節した。45分の計画された開始時間の間にアミナル反応器内へ導入するアニリンの量は、供給アニリン0トン/時から12.2トン/時まで無段階に増量すべきである。2分後、アミナル槽、アミナル冷却器およびアミナル分離器が閉塞し、アミナル冷却循環ポンプは同様に固形物で閉塞して運転しなかったのでプラントは停止しなければならなかった。

【0076】

実施例2(比較例):ホルマリンおよびアニリンの導入を同時に開始したMDAプラントの開始

MDAプラントの修繕作業後、32%濃度ホルムアルデヒド水溶液および供給アニリン(90質量%のアニリンを含む)を空のアミナル反応器内へ同時に導入することによってアミナル反応を開始した。45分の開始時間tの間、攪拌アミナル反応器内へ導入した2つの出発物質の量を、32%濃度ホルムアルデヒド水溶液0トン/時から4.95トン/時まで、供給アニリン(90質量%のアニリンを含む)0トン/時から12.2トン/時まで、無段階に増量した。

【0077】

製造から2日後、非常に粘度の高い、ハチミツのような固体(不溶ポリマー性アミン)がアミナル分離器に沈殿し、アミナル分離器の出口が遮断され、洗浄が必要となったため、アミナル反応器の運転を中止しなければならなかった。

【0078】

実施例3(本発明に従う):アニリンを初期に充填したMDAプラントの開始

MDAプラントのアミナル部分における整備作業後、アミナル反応器に、アニリンがアミナル分離器へサイフォンを経由して流れ出るまで、供給アニリン(90質量%のアニリンを含む)を充填した。アミナル反応器がこの程度まで充填されたとき、供給アニリンは攪拌アミナル反応槽内へ12.2トン/時の流速で流れた。続いてホルマリン管路を開放した。反応は直ちに開始し、反応混合物は冷却水回路によって90に調節された。アミナル反応器内における圧力は開始段階の間1.4バール(絶対圧)であった。

【0079】

45分の開始時間の間、アミナル反応器内へ導入した32%濃度ホルムアルデヒド水

10

20

30

40

50

溶液の量は、0トン/時から4.95トン/時まで無段階に増量し、これは定格負荷の50%および2.1:1のA/F比に相当する。続いて反応混合物をアミナル反応器から、アミナル反応からの反応水を分離する相分離装置内へ運搬した。

【0080】

それから、残留有機相を10%のプロトン化度（すなわち、アミノ基1モル当たり0.1モルのHClを添加する）に相当する30%濃度塩酸水溶液を第一転位槽内への有機相（アミナル）用入口への混合ノズルを経て同時に導入しながら第一転位槽内にポンプで送った。転位反応は反応器カスケード内で50～150で行われた（工程c）。反応完了後、得られた反応混合物をMDAの調製に対する一般条件に記載されたとおりに後処理した。

10

【0081】

本発明に従った運転態様では、アミナル槽、アミナル冷却器およびアミナル分離器内での閉塞および固体沈殿物によるアミナル冷却循環ポンプの停止は、開始段階の間、回避された。アミナル容器を、数ヶ月、長い製造サイクルにわたり運転することができた。不溶ポリマー性アミンなどの望ましくない副生成物の生成を著しく低減し、後に開始製品を純粋なMDAと混合すること、または最悪の場合の開始製品の焼却もなしで済ますことができた。

【0082】

実施例4（本発明に従う）：縮合物中にアニリンを初期に充填し、転位物中にアニリン塩化水素塩を初期に充填した、MDAプラントの開始

20

MDAプラントの停止後、空のアミナル反応器にアニリンがアミナル分離器内へサイフォンを経由して流れ出るまで、供給アニリン（90質量%のアニリンを含む）を充填した。アミナル反応器がこの程度まで充填されたとき、供給アニリンは攪拌アミナル反応槽内へ12.2トン/時の流速で流れた。続いてホルマリン管路を開放した。

【0083】

反応は直ぐに開始し、反応混合物を90まで調節した。開始段階の間、アミナル反応器内の圧力は1.4バール（絶対値）であった。45分の開始時間の間、アミナル反応器内に導入した32%濃度ホルムアルデヒド溶液の量は0トン/時から4.95トン/時まで無段階に増量し、これは定格負荷の50%に相当する。

【0084】

続いて、反応混合物をアミナル反応器から、アミナル反応からの反応の水を分離する相分離装置へ運搬した。それから、残留する有機相を60%のレベルまでアニリン塩化水素塩で充填した第一転位反応器内へポンプで送った。10%のプロトン化度（すなわち、アミノ基1モル当たり0.1モルのHClを添加する）に相当する30%濃度の塩酸水溶液を、第一転位槽内へのアミナル用入口への混合ノズルを経て同時に導入した。転位反応は反応器カスケード内で50～165で実施された（工程c）。反応完了後、得られた反応混合物をMDAの調製に対する一般条件に記載されたとおりに後処理した。

30

【0085】

本発明に従った運転態様では、アミナル槽、アミナル冷却器およびアミナル分離器内での閉塞、および同様に固体沈殿物によるアミナル冷却循環ポンプの停止は回避された。アミナル容器を、数ヶ月、長い製造サイクルにわたり運転することができた。また、第一転位反応器において沈殿物の問題は起きなかった。不溶ポリマー性アミンなどの望ましくない副生成物の生成を著しく低減し、後に開始製品を純粋なMDAと混合すること、または最悪の場合の開始製品の焼却もなしで済ますことができた。

40

【 図 1 】

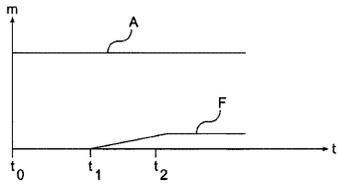


FIG. 1

【 図 2 】

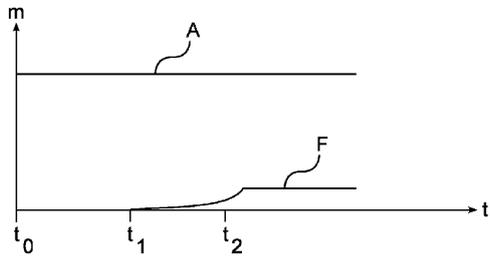


FIG. 2

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063923

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C209/78 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 practicable, search terms used) EPO-Internal, 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	EP 2 486 975 A1 (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO [CN]) 15 August 2012 (2012-08-15) paragraph [[0005]] -----	1-8
X	EP 1 616 890 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18 January 2006 (2006-01-18) cited in the application the whole document -----	1-8
X	EP 0 283 757 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 28 September 1988 (1988-09-28) claim 8(h) -----	1-8
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input checked="" type="checkbox"/> 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 application or patent 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		Date of mailing of the international search report
27 August 2015		03/09/2015
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
		Hacking, Michiel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063923

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2486975	A1	15-08-2012	EP 2486975 A1	15-08-2012
			JP 2014509247 A	17-04-2014
			KR 20130099200 A	05-09-2013
			US 2013178596 A1	11-07-2013
			WO 2012088671 A1	05-07-2012

EP 1616890	A1	18-01-2006	BR PI0502734 A	27-02-2007
			CN 1721389 A	18-01-2006
			DE 102004032416 A1	02-02-2006
			EP 1616890 A1	18-01-2006
			JP 5166679 B2	21-03-2013
			JP 2006022100 A	26-01-2006
			KR 20060049791 A	19-05-2006
			SG 118427 A1	27-01-2006
			US 2006287555 A1	21-12-2006

EP 0283757	A1	28-09-1988	DE 3867511 D1	20-02-1992
			EP 0283757 A1	28-09-1988
			JP S63227609 A	21-09-1988
			PT 86816 A	01-03-1988
			US 4792624 A	20-12-1988

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063923

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C209/78 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, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 2 486 975 A1 (YANTAI WANHUA POLYURETHANES CO [CN]) 15. August 2012 (2012-08-15) Absatz [[0005]] -----	1-8
X	EP 1 616 890 A1 (BAYER MATERIALSCIENCE AG [DE]) 18. Januar 2006 (2006-01-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-8
X	EP 0 283 757 A1 (DOW CHEMICAL CO [US]) 28. September 1988 (1988-09-28) Anspruch 8(h) -----	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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* frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 27. August 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 03/09/2015
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 Hacking, Michiel

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/063923

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 2486975	A1	15-08-2012	EP 2486975 A1	15-08-2012
			JP 2014509247 A	17-04-2014
			KR 20130099200 A	05-09-2013
			US 2013178596 A1	11-07-2013
			WO 2012088671 A1	05-07-2012

EP 1616890	A1	18-01-2006	BR PI0502734 A	27-02-2007
			CN 1721389 A	18-01-2006
			DE 102004032416 A1	02-02-2006
			EP 1616890 A1	18-01-2006
			JP 5166679 B2	21-03-2013
			JP 2006022100 A	26-01-2006
			KR 20060049791 A	19-05-2006
			SG 118427 A1	27-01-2006
			US 2006287555 A1	21-12-2006

EP 0283757	A1	28-09-1988	DE 3867511 D1	20-02-1992
			EP 0283757 A1	28-09-1988
			JP S63227609 A	21-09-1988
			PT 86816 A	01-03-1988
			US 4792624 A	20-12-1988

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100105153

弁理士 朝倉 悟

(74)代理人 100126099

弁理士 反町 洋

(74)代理人 100120617

弁理士 浅野 真理

(72)発明者 トーマス、クナーフ

ドイツ連邦共和国ドルマーゲン、バルクハイマー、シュトラッセ、8 9

(72)発明者 シュテファン、ベルスホーフエン

ドイツ連邦共和国メンヒェングラートバッハ、リップハーン、1 1

(72)発明者 クラウス - ゲルト、グリユナー

ドイツ連邦共和国デュイスブルク、トララー、シュトラッセ、1

(72)発明者 フォルカー、ハルティエス

ドイツ連邦共和国デュイスブルク、ラートハウスアレー、4 5

Fターム(参考) 4H006 AA02 AC25 AC52 AD16 BA66 BC18 BC19 BC31

4H039 CA41 CA71 CD10 CD40