

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C07D 251/70 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680028873.7

[43] 公开日 2008年8月6日

[11] 公开号 CN 101238108A

[22] 申请日 2006.5.31

[21] 申请号 200680028873.7

[30] 优先权

[32] 2005.6.6 [33] DE [31] 102005025855.7

[86] 国际申请 PCT/EP2006/062764 2006.5.31

[87] 国际公布 WO2006/131474 德 2006.12.14

[85] 进入国家阶段日期 2008.2.4

[71] 申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 J·施奈德 G·施尔

R·埃尔哈特 A·艾希菲尔德

M·赖夫 S·希尔施 G·西德尔

T·霍尔特曼 J·奇普里安

H·阿舍尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 16 页

[54] 发明名称

制备粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种由链烷醇反应混合物制备自由流动的粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法，所述链烷醇反应混合物是在烷氧基羰基氨基三嗪的制备中得到的并且包含至少一种烷氧基羰基氨基三嗪、至少一种环状和/或非环状碳酸酯、至少一种任选地含一个或两个氧原子作为醚键和任选地被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基和/或羟基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-链烷醇、以及至少一种碱金属醇盐或碱土金属醇盐，含有或不含有三聚氰胺和含有或不含有催化剂，其中在喷雾干燥器中将所述反应混合物进行雾化和干燥。

1. 一种由链烷醇反应混合物制备自由流动的粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法，所述链烷醇反应混合物是在烷氧基羰基氨基三嗪的制备中得到的并且包含至少一种烷氧基羰基氨基三嗪、至少一种环状和/或非环状碳酸酯、至少一种任选地含一个或两个氧原子作为醚键和任选地被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基和/或羟基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-链烷醇、以及至少一种碱金属醇盐或碱土金属醇盐，含有或不含三聚氰胺和含有或不含催化剂，其中在喷雾干燥器中将所述反应混合物进行雾化和干燥。
2. 根据权利要求 1 的方法，其中喷雾干燥在 50-250℃ 的温度和环境压力或基于环境压力计+/-0.01MPa 的高压或减压下进行。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中喷雾干燥在 70-100℃ 的温度下进行。
4. 根据权利要求 1-3 任一项的方法，其中在织物过滤器或旋风分离器中除去粉状烷氧基羰基氨基三嗪。
5. 根据权利要求 4 的方法，其中织物过滤器是烛式过滤器、袋式过滤器或软管过滤器。
6. 根据权利要求 4 或 5 的方法，其中过滤材料选自聚四氟乙烯、聚硅氧烷和聚酯。
7. 根据权利要求 1-6 任一项的方法，其中包含至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的反应混合物在氮气流的帮助下雾化。
8. 根据权利要求 1-7 任一项的方法，其中喷雾干燥在氮气气氛中进行。
9. 根据权利要求 8 的方法，其中氮气用作循环气体。
10. 根据权利要求 9 的方法，其中用作循环气体的氮气在洗涤器中纯化。
11. 根据权利要求 1-10 任一项的方法，其中含有至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的反应混合物在喷雾干燥之前通过以下方式进行处理：在第一

个步骤中将混合物中和，在下一个步骤中通过离子交换和/或萃取除去离子性和/或极性组分，并且如果合适的话在第三个步骤中浓缩所述混合物。

12. 根据权利要求 11 的方法，其中浓缩在离子交换之前或之后进行，或者在萃取之前或之后进行。

13. 根据权利要求 11 或 12 的方法，其中浓缩通过蒸发、蒸馏、精馏或膜分离工艺进行。

14. 根据权利要求 1-13 任一项的方法，其中在喷雾干燥中获得的蒸气流和如果合适的已经贫化烷氧基羰基氨基三嗪并且在烷氧基羰基氨基三嗪的浓缩中获得的料流被蒸馏分离成有机相和极性相。

## 制备粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法

本发明涉及一种由链烷醇反应混合物制备粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法，所述链烷醇反应混合物是在烷氧基羰基氨基三嗪的制备中得到的并且包含至少一种烷氧基羰基氨基三嗪、至少一种环状和/或非环状碳酸酯、至少一种任选地含一个或两个氧原子作为醚键和任选地被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基和/或羟基取代的 C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-链烷醇、以及至少一种碱金属或碱土金属醇盐，含有或不含三聚氰胺和含有或不含催化剂。

通过在碱的存在下使三嗪（例如三聚氰胺）与碳酸酯反应制备烷氧基羰基氨基三嗪是已知的，例如，EP-A 0624577 中公开了该方法。在这种制备中，三聚氰胺通常与碳酸酯在该碳酸酯的母体链烷醇的存在下以及在作为碱的基于该碳酸酯的母体醇的碱金属醇盐的存在下反应。为了处理，将无机酸加入到反应混合物中进行中和。上述适合的酸为磷酸、硫酸和/或盐酸。随后通过有机溶剂萃取和溶剂蒸发得到烷氧基羰基氨基三嗪。作为选择，在加入酸之后，也可以通过过滤分离出固体，然后洗涤并干燥。

WO-A 03/035628 公开了一种制备烷氧基羰基氨基三嗪的方法，其中反应混合物是通过先使用优选的含水酸进行中和来处理的。上述适合的酸为硝酸、硫酸、磷酸或其混合物，而且还包括甲酸。在将酸加入到反应混合物之后，形成了水相和链烷醇相，它们彼此分离。链烷醇相包含烷氧基羰基氨基三嗪。为了增加烷氧基羰基氨基三嗪的浓度，在去除水相后浓缩有机相。

WO-A 2004/054990 也公开了一种相应的处理包含烷氧基羰基氨基三嗪的反应混合物的方法。

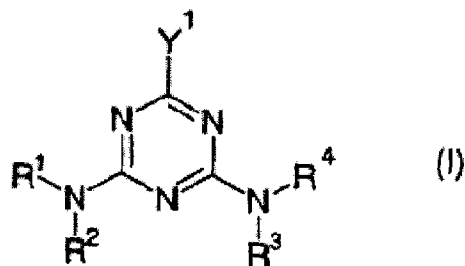
WO-A 2004/041922 公开了一种制备和处理氨基甲酸酯 - 三聚氰胺 - 甲醛交联剂的方法。在该方法中，处理也是通过加入酸实现的，例如硫酸、

甲酸、草酸、磷酸、盐酸或其混合物。在中和时形成的盐通过过滤除去并用水洗涤。

本发明的一个目的是提供一种由含有烷氧基羰基氨基三嗪的链烷醇反应混合物制备自由流动的粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法。

该目的是通过一种由链烷醇反应混合物制备自由流动的粉状烷氧基羰基氨基三嗪的方法实现的，所述链烷醇反应混合物是在烷氧基羰基氨基三嗪的制备中得到的并且含有至少一种烷氧基羰基氨基三嗪、至少一种环状和/或非环状碳酸酯、至少一种任选地含一个或两个氧原子作为醚键和任选地被  $C_1-C_4$ -烷基和/或羟基取代的  $C_1-C_{13}$ -链烷醇、以及至少一种碱金属醇盐或碱土金属醇盐，含有或不含三聚氰胺和含有或不含催化剂，其中将所述反应混合物在喷雾干燥器中雾化并干燥。

优选的烷氧基羰基氨基三嗪是通式 (I) 的化合物



其中符号和指数各自定义如下：

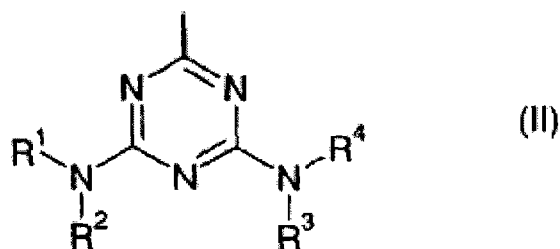
$Y^1$  是氢， $C_1-C_4$ -烷基，任选被  $C_1-C_4$ -烷基、 $C_1-C_4$ -烷氧基或卤素取代的苯基，或式  $NR^5R^6$  的基团，和

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  和  $R^6$  各自独立地是氢或式  $COOX$  或  $X$  的基团，或选自  $(-CH_2-O)_l-H$ 、 $(-CH_2-O)_l-R$ 、 $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$  和  $(-CH_2-O)_k-CH_2-N(Z)-Q$  的基团，其中

-  $k$  是从 0 到 10，优选从 1 到 5，更优选 1 或 2，最优选 1； $l$  是从 1 到 10，优选从 1 到 5，更优选 1 或 2，最优选 1，

-  $R$  选自烷基、环烷基和烷基芳基，其中  $R$  基团包含优选少于 13 个碳原子并且  $R$  优选为  $C_1-C_{13}$ -烷基，更优选为甲基或丁基，

- Q 是通式 (II) 的三嗪基团



- X 是 C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-烷基, 其碳骨架可以被 1 或 2 个非相邻氧原子以醚官能形式间隔和/或被羟基取代, 或是 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-链烯基, 和

- Z 是如上所定义的 R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> 或 R<sup>6</sup> 基团, 和

R<sup>1</sup> 到 R<sup>4</sup> 基团中的至少一个或者当 Y<sup>1</sup> 是 NR<sup>5</sup>R<sup>6</sup> 时 R<sup>1</sup> 到 R<sup>6</sup> 基团中的至少一个是 COOX。

C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基是例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基或叔丁基。

苯基任选地被 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-烷氧基或卤素取代, 例如是苯基, 2-、3-或 4-甲基苯基, 2-、3-或 4-乙基苯基, 2,4-二甲基苯基, 2-、3-或 4-甲氧基苯基, 2-、3-或 4-乙氧基苯基, 2,4-二甲氧基苯基, 2-、3-或 4-氟苯基或者 2-、3-或 4-氯苯基。

C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>-烷基, 其碳骨架可以被 1 或 2 个非相邻氧原子以醚官能形式间隔和/或被羟基取代, 例如是戊基、异戊基, 新戊基、叔戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、辛基、2-乙基己基、异辛基、壬基、异壬基、癸基、异癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、异十三烷基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基、2-丙氧基乙基、2-丁氧基乙基、2-或 3-甲氧基丙基、2-或 3-乙氧基丙基、2-或 3-丙氧基丙基、2-或 4-甲氧基丁基、2-或 4-乙氧基丁基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂辛基、3,7-二氧杂辛基、4,7-二氧杂辛基、2-或 3-丁氧基丙基、2-或 4-丁氧基丁基、2-羟基乙基、2-或 3-羟基丙基、2-或 4-羟基丁基、3-羟基丁-2-基。(上述术语异辛基、异壬基、异癸基和异十三烷基是俗名, 源于通过羰基合成法获得的醇, 在这方面参照 Ullmann's

Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第五版, 第 A1 卷, 第 290 - 293 页, 以及第 A10 卷, 第 284 和 285 页)。

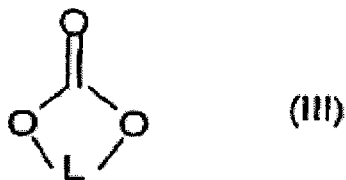
$C_3$ - $C_6$ -链烯基例如是烯丙基、甲代烯丙基、乙代烯丙基、2-、3-或 4-戊烯-1-基或者 2-、3-、4-或 5-己烯-1-基。

$C_1$ - $C_{13}$ -链烷醇, 其任选地包含醚键形式的 1 或 2 个非相邻氧原子以及任选地被  $C_1$ - $C_4$ -烷基和/或被羟基取代, 例如是甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、叔戊醇、己醇、2-甲基戊醇、庚醇、辛醇、2-乙基己醇、异辛醇、壬醇、异壬醇、癸醇、异癸醇、十一烷醇、十二烷醇、十三烷醇、异十三烷醇、2-甲氧基乙醇、2-乙氧基乙醇、2-丙氧基乙醇、2-丁氧基乙醇、2-或 3-甲氧基丙醇、2-或 3-乙氧基丙醇、2-或 3-丙氧基丙醇、2-或 4-甲氧基丁醇、2-或 4-乙氧基丁醇、3,6-二氧杂庚醇、3,6-二氧杂辛醇、3,7-二氧杂辛醇、4,7-二氧杂辛醇、2-或 3-丁氧基丙醇、2-或 4-丁氧基丁醇、乙-1,2-二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇、3-氧杂-5-羟基戊醇、3,6-二氧杂-8-羟基辛醇、3-氧杂-5-羟基-2,5-二甲基戊醇或 3,6-二氧杂-8-羟基-2,5,8-三甲基辛醇。

$C_1$ - $C_{13}$ -链烷醇, 其任选地包含作为醚键的 1 或 2 个非相邻氧原子以及任选地被至少一个  $C_1$ - $C_4$ -烷基-和/或被羟基取代, 更优选选自乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、异丁醇、仲丁醇、叔丁醇、戊醇、异戊醇、新戊醇、叔戊醇、己醇、2-甲基戊醇和庚醇。

特别优选为丁醇、异丁醇、仲丁醇和叔丁醇。

环状碳酸酯是通式 (III) 的碳酸酯

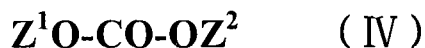


其中

L 是亚乙基、1,2-或 1,3-亚丙基或 1,2-、1,4-、2,3-或 1,3-亚丁基。

环状碳酸酯例如是碳酸二芳基酯、碳酸二烷基酯、碳酸芳基烷基酯和

碳酸二烯基酯。非环状碳酸酯优选选自通式 (IV) 的碳酸酯



其中

$Z^1$  和  $Z^2$  各自独立地是烷基、环烷基和芳基。 $Z^1$  和  $Z^2$  基团优选包含少于 13 个碳原子。更优选  $Z^1$  和  $Z^2$  是  $C_1$ - $C_8$ -烷基，特别是甲基或丁基。

优选的碳酸二烷基酯是碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸二丙基酯、碳酸二丁基酯和碳酸甲基丁基酯。

优选的碳酸芳基烷基酯是碳酸甲基苯基酯或碳酸丁基苯基酯。

适合的碳酸二芳基酯是例如碳酸二苯基酯、碳酸二(对-甲苯基)酯、碳酸二( $\alpha$ -萘基)酯或碳酸二( $\beta$ -萘基)酯。

优选的碳酸二烯基酯是碳酸二烯丙基酯。

特别优选的碳酸酯是碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸二丁基酯、碳酸甲基丁基酯、碳酸二苯基酯、碳酸亚丙酯或它们的混合物。

合适的碱金属或碱土金属醇盐是例如以上述链烷醇的锂、钠、钾、镁或钙盐。优选使用碱金属甲醇盐，特别是甲醇钠。碱金属或碱土金属醇盐可以以固态或被溶解或被悬浮的形式使用。

在这种情形下优选的溶剂/稀释剂特别是上述的醇，以单独或者彼此混合物的形式使用。然而，也可以使用本身是已知的其它常用惰性稀释剂。

可能存在于反应混合物中的催化剂是用于制备烷氧基羰基氨基三嗪的催化剂。这些催化剂是例如 *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 第五版, 第 A19 卷, 第 239-248 页中描述的相转移催化剂。其它催化剂可以是金属盐或配合物, 优选碱金属、碱土金属或过渡金属的氧化物、硫属元素化物 (chalcogenates)、碳酸盐或卤化物。这里应特别提及氯化锂、氯化镁或碳酸钠。

根据本发明, 喷雾干燥使得由含有至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的混合物制得了自由流动的粉状烷氧基羰基氨基三嗪。

优选在本领域技术人员已知的喷雾干燥器内进行喷雾干燥。例如, 具有雾化盘、单料喷嘴或两料喷嘴的工业喷雾干燥器可用于喷雾干燥。取决

于设计，操作可以并流进行或者逆流进行。优选使用双料喷嘴，其中在环境压力下借助于氮气料流雾化包含至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的液相。氮气料流的压力为1-10巴，优选2-5巴，更优选2.5-5巴。氮气优选以循环气体的形式使用。

喷雾干燥优选在50-250℃的温度下进行，优选温度为55-150℃并且更优选60-100℃，并在环境压力下或者在基于环境压力计最多 $\pm 0.01$  MPa的高压或低压下进行。

在喷雾干燥中产生的粉状产物可以在下述装置中除去，例如，在常规设计的织物过滤器中，如烛式过滤器、袋式过滤器、软管过滤器或本领域技术人员已知的其它过滤器，或者在旋风分离器中。适用于织物过滤器的过滤材料是例如聚四氟乙烯、聚硅氧烷或聚酯。优选聚酯。

用作循环气体的氮气优选在洗涤器中纯化。可以使用本领域技术人员已知的任何洗涤器。

一般而言，含有至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的反应混合物在被加入喷雾干燥操作之前进行处理。为了处理，混合物通常在第一个步骤中被中和；在下一个步骤中除去离子性和/或极性组分，例如通过离子交换和/或通过萃取进行；并且在第三个步骤中浓缩反应混合物。浓缩可以在离子交换之前或之后进行，或者在萃取之前或之后进行。

在一个实施方案中，将酸加入链烷醇反应混合物中以进行中和。酸可以是浓缩的形式，或被水稀释。酸在反应混合物中均匀分布是通过在计量添加酸期间确保合适地混合实现的。

在另一个实施方案中，将链烷醇混合物加入酸中。所述酸是浓缩的或被水稀释。

为了中和反应混合物，可以使用所有常用的和工业上可获得的任何浓度的有机酸和无机酸，优选30-85重量%的水溶液。优选使用其盐具有高水溶性的无机酸，例如硝酸、硫酸或磷酸。其它合适的酸是甲酸。根据本发明，特别优选使用硝酸。

为了除去离子性和/或极性组分，可以将含有至少一种烷氧基羰基氨基

三嗪的相在喷雾干燥之前加入离子交换和/或萃取操作。

使用与有机相不完全混溶的极性萃取剂进行萃取以获得含有烷氧基羰基氨基三嗪的链烷醇相和包含萃取剂和溶于萃取剂中的盐的极性相。在上下文中，不完全混溶的意思是指两相具有不同的组成形式，并且不完全混溶还应理解为萃取剂和有机相完全不相混合。优选的萃取剂是水，特别优选完全软化的水。

离子性组分是例如通过添加酸将链烷醇反应混合物中和而形成的。

链烷醇反应混合物的中和以及通过萃取除去由中和形成的盐可以在一个步骤中或在单独的工艺步骤中进行。优选在两个步骤中进行链烷醇反应混合物的中和以及除去由中和形成的盐。

对于萃取，可以使用本领域技术人员已知的装置，例如混合器/沉降器设备，具有或不具有能量输入的塔，或基于离心场分离原理的萃取器。混合器/沉降器设备通常包括混合装置例如搅拌容器、混合泵、喷嘴或静态/动态混合器。混合器/沉降器设备还包括分离器，其通常是指具有或不具有内部构件的卧式容器。

合适的能用于萃取的塔是例如具有结构填料或不规则填料的塔，或者筛板塔。适合的筛板塔是例如交叉流筛板塔。使用的不规则填料可以是本领域技术人员已知的所有不规则填料。这种不规则填料例如描述在 Klaus Sattler, *Thermische Trennverfahren [热分离方法]*, 第 2 版, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, 第 226 - 229 页。

合适的结构填料是有序或无序填料。这种结构填料是例如片晶填料、织物、手工提花毛圈 (drawn-loop) 针织品或成形法毛圈 (formed-loop) 针织品。

不规则填料、结构填料或者筛板可以由金属或塑料制造。因为金属的良好润湿性，所以当选择洗涤相作为连续相时优选将金属用作不规则填料、结构填料或者筛板的材料。特别合适的金属是不锈钢。

除了采用有或没有脉动的并具有不规则填料、结构填料或塔板的塔操作之外，还可以考虑使用不具有内部构件的塔，例如喷雾塔。合适的带有

机械搅拌系统的工业萃取塔的例子是转盘萃取器、Old-Rushton 塔、Kühni 萃取器、搅拌池萃取器、Graesser 萃取器。然而，也可能使用离心萃取器如 Podbielniak 萃取器或 Lurgi-Westfalia 萃取器。

在萃取以除去由中和形成的盐的过程中，包含与有机相不完全混溶的极性萃取剂的洗涤相可以形成萃取的连续相或者分散相。在优选的萃取方式中，洗涤相形成连续相。

除了使用单个萃取装置外，还可以使用数个装置进行萃取。在这种情形中，也可以使用不同装置类型的组合。优选的组合是由混合器/沉降器设备和具有不规则填料的塔形成的。在特别优选的实施方案中，萃取以除去由中和形成的盐的过程是在具有结构填料的塔中进行的。

在萃取中，极性相与有机相的相比率为 0.1 ~ 2。优选相比率为 0.15 ~ 1.5，更优选 0.2 ~ 1 并且特别优选 0.3 ~ 0.5。

当使用具有结构填料的塔进行萃取时，在优选的实施方案中，极性相优选作为萃取液经由塔的底部排出；萃余液、有机相优选作为自由溢流流掉。在萃取液中的外来相内含物，也就是链烷醇，优选通过塔底部的手工提花毛圈塑料针织物除去。

当水用作极性萃取剂时，在相分离后的萃余液中的外来相（也就是不溶于水的物质）的含量通常大约是 1%。

萃余液中包含所需的产物。如果允许萃余液中的极性和离子性组分的含量大于所需产物的规格，则在优选的实施方案中可以将萃余液再循环到进料中。在这种情形下，萃余液可以例如直接流入用于萃取的进料罐中或者流入萃取进料的缓冲罐中。

极性和离子性组分是例如碱金属或碱土金属盐、碱金属或碱土金属醇盐、酸、环状或非环状的碳酸单-和/或二酯、链烷(二)醇以及极性三聚氰胺衍生物。链烷二醇是例如乙二醇和丙二醇；极性三聚氰胺衍生物是例如三聚氰胺、单-和二烷氧基羰基氨基三嗪。

通过萃取从萃余液中除去单-和二烷氧基羰基氨基三嗪的可能性，使得可以以一种可控的方式调整萃余液中的不同烷氧基羰基氨基三嗪的比例。

在具有结构填料的塔内的萃取通常是以逆流萃取的方式进行的。在特别优选的实施方案中，这是通过在填料之上加入极性萃取剂和 在填料之下加入链烷醇反应混合物完成的。在塔的内部，极性萃取剂经过填料流向塔的底部方向，以及链烷醇反应混合物经过填料流向塔的顶部方向。链烷醇反应混合物和极性萃取剂在填料内混合，使链烷醇反应混合物中存在的盐转到极性萃取剂中，由此从链烷醇反应混合物中除去。

优选进行萃取的温度是 10 ~ 90°C，更优选 15 ~ 50°C。

优选进行萃取的压力是环境压力。然而，还可以在低于环境压力或者高压下进行萃取。当萃取在高压下进行，压力范围优选是 1 ~ 10 巴。

代替萃取，可以在另一个工艺变型中通过在阳离子交换剂和/或阴离子交换剂上进行离子交换而从反应混合物中除去盐。

在一个实施方案中，阳离子交换剂和/或阴离子交换剂作为固定床离子交换剂存在。代替固定床离子交换剂，在另一个实施方案中，阳离子交换剂和/或阴离子交换剂还可以在搅拌釜中作为颗粒存在。

在优选的实施方案中，用阳离子交换剂从链烷醇混合物中除去碱金属和/或碱土金属离子。

还可以用阴离子交换剂除去盐的阴离子。例如，根据用于中和的酸，可能出现的阴离子是例如硝酸根、硫酸根或磷酸根离子，或者有机酸（如甲酸）的阴离子。

负载的阴离子交换剂的再生优选利用稀释的无机碱完成。特别适用于阴离子交换剂再生的是 5 - 25% 的氢氧化钠溶液。

阳离子交换剂优选利用稀释的无机酸再生。合适的无机酸是例如 5 - 30% 的盐酸。

为了通过数个循环，阴离子交换树脂和阳离子交换树脂在有机相和极性相之间通常都用加溶剂预处理。为此，用极性介于有机相的极性和极性相的极性之间并优选能与这两相混溶的物质清洗离子交换剂。例如，当丁醇是有机相并且水是极性相时，甲醇适合作为加溶剂。除了离子交换树脂的再生之外，还可以丢弃负载的树脂而不用再生。

根据本发明合适的阴离子交换剂是例如强碱性阴离子交换树脂。优选带有叔胺或季胺作为官能团和  $\text{OH}^-$  离子作为交换离子的交联聚苯乙烯树脂或苯乙烯/二乙烯基苯共聚物。交换离子理解为表示键合到官能团上且与要从液体中除去的离子发生交换的离子。在市售的阴离子交换剂中，官能团通常以盐的形式存在。在这些阴离子交换剂中，例如， $\text{Cl}^-$  离子被键合到官能团上。为了能够使用阴离子交换剂，在这种情况下通常首先用  $\text{NaOH}$  预处理以将  $\text{Cl}^-$  离子交换为  $\text{OH}^-$  离子。适合的市售阴离子交换剂是例如来自 Bayer AG 的 Lewatit<sup>®</sup> MP62、Lewatit<sup>®</sup> MP64 或者 Lewatit<sup>®</sup> MP 600 WS，或者来自 Rohm & Haas Co. 的 Amberjet<sup>®</sup> 4200 CL 或 Ambersep<sup>®</sup> 900 OH。对于除去硝酸根离子，优选 Ambersep<sup>®</sup> 900 OH 和 Lewatit<sup>®</sup> MP 600 WS，特别优选 Ambersep<sup>®</sup> 900 OH。

合适的阳离子交换剂是例如强酸性阳离子交换树脂，其基于交联聚苯乙烯基质或苯乙烯/二乙烯基苯共聚物基质，以及磺酸作为官能团用  $\text{H}^+$  离子作为交换离子。通常，市售的阳离子交换剂就像阴离子交换剂一样，以它们的盐形式存在。为了能够使用阳离子交换剂，通常用酸进行预处理，例如硫酸，以将盐的阳离子交换为  $\text{H}^+$  离子。市售的合适的阳离子交换剂是例如来自 Bayer AG 的 Lewatit<sup>®</sup> S2528 或 Lewatit<sup>®</sup> MonoPlus<sup>®</sup> S100，来自 Rohm & Haas Co. 的 Amberlyst<sup>®</sup> 40 WET 和 Amberjet<sup>®</sup> 1500 H，以及来自 Dow Chemical Co. 的 Dowex<sup>®</sup> N306。对于除去钠离子，例如优选使用 Amberlyst<sup>®</sup> 40 WET 和 Amberjet<sup>®</sup> 1500 H。

阳离子交换剂和阴离子交换剂可以作为混合物一起、单独或在连续连接的步骤或阶段中使用。对于除去硝酸盐，适合的市售阴离子交换剂和阳离子交换剂的合适组合是 Ambersep<sup>®</sup> 900 OH 或 Amberjet<sup>®</sup> 4200 作为阴离子交换剂，Lewatit<sup>®</sup> S2528 作为阳离子交换剂。优选 Ambersep<sup>®</sup> 900 OH 和 Lewatit<sup>®</sup> S2528 的组合。

链烷醇反应混合物可以与阳离子交换剂和/或阴离子交换剂接触，例如，通过将阳离子交换剂和/或阴离子交换剂加入到反应混合物中，例如加入到反应器中或者加入到搅拌容器中；或者使反应混物流经连续的离子

交换剂，在这种情况下离子交换剂以例如固定床内的填料形式存在。

特别是当以间歇方式制备至少一种烷氧基羰基氨基三嗪时，离子交换树脂可以加入到反应容器中。在这种情况下，优选在同一容器中实施所述制备、中和以及通过离子交换去除由中和形成的盐。

在特别优选的实施方案中，在离子交换之前，通过洗涤、萃取或过滤或它们的组合从链烷醇混合物中除去一部分盐。

洗涤优选通过在 10-70℃、优选 15-50℃ 的温度范围和 0-8、优选 2-5 的 pH 范围添加水来进行。

当在离子交换之后进行萃取时，萃取优选如上所述进行。

在附加步骤中，含有至少一种烷氧基羰基氨基三嗪的链烷醇反应混合物可以在被送去喷雾干燥之前进行浓缩。

浓缩可以通过热或机械的方法完成。对浓缩合适的热方法是例如蒸发、蒸馏或精馏。合适的机械方法特别是膜分离方法，例如全蒸发或渗透，以及当至少一种烷氧基羰基氨基三嗪以悬浮液的形式存在时过滤。浓缩的方法可以分别单独使用或组合使用。还可以使用本领域技术人员已知的任何其他的方法进行浓缩。优选的浓缩方法是蒸馏。

通过蒸馏对包含烷氧基羰基氨基三嗪的有机相的浓缩可以连续或间歇实施。

对于连续蒸馏，可以使用本领域技术人员已知的传统连续蒸发器。合适的进行连续蒸馏的蒸发器是例如循环蒸发器如 Robert 自循环蒸发器、具有倾斜蒸发管的快速循环蒸发器、具有外部蒸发器束的强制循环蒸发器、具有被分成间格的沸腾室的循环蒸发器、或具有水平加热器的强制循环蒸发器。此外合适的连续蒸发器还有例如降膜蒸发器、薄膜蒸发器或 Kestner 蒸发器。

另外，有机相可以通过在塔内蒸馏进行浓缩。加热至蒸发温度可以在塔的底部进行或者在处于塔外部的热交换器内进行。合适的塔是例如具有结构填料或不规则填料的塔、或板式塔。合适的结构填料、不规则填料或塔板是本领域技术人员已知的所有结构填料、不规则填料或塔板。

通过蒸馏进行的间歇浓缩可以在例如搅拌容器内完成。蒸馏还可以在产生烷氧基羰基氨基三嗪的反应的容器内进行。优选通过蒸馏进行的浓缩在另外的搅拌容器内完成。

在连续方法和间歇方法中，包含烷氧基羰基氨基三嗪的产品流都是以液相以及至少一种包含链烷醇、碳酸酯和水的蒸汽流的形式获得。当使用不同于水的极性萃取剂通过萃取除去由中和形式的盐时，极性萃取剂存在于蒸气内代替水或者作为补充。

在一个特别优选的实施方案中，通过蒸馏对包含烷氧基羰基氨基三嗪的有机相进行的浓缩会产生包含 45 - 60 重量% 烷氧基羰基氨基三嗪的产品流。

然而，对蒸馏来说还可以产生包含较小比例或较大比例的烷氧基羰基氨基三嗪的产品流，这取决于所需的产品流。

在进一步的工艺变型中，在喷雾干燥中获得的蒸汽流和如果合适的已经贫化烷氧基羰基氨基三嗪并且在烷氧基羰基氨基三嗪的浓缩中获得的料流被蒸馏分离成有机相和极性相。分离可以连续地或间歇地进行。

在将蒸汽流加入蒸馏分离之前，在优选的实施方案中可以进行冷凝。但是，也可以将所述蒸汽流以蒸气的形式加入蒸馏分离操作中。

当连续地进行蒸馏分离时，这优选在塔内进行。合适的塔是例如具有结构填料或不规则填料的塔，或者筛板塔。合适的结构填料是例如有序填料或手工提花毛圈针织品或成形法毛圈针织品。当使用具有不规则填料的塔时，合适的结构填料是本领域技术人员公知的那些，例如描述在 Klaus Sattler, *Thermische Trennverfahren* [热分离方法], 第 2 版, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995, 第 226 - 229 页。

当使用板式塔时，合适的塔板是例如筛板、泡罩塔板、槽形泡罩塔板或交叉流塔板。

贫化烷氧基羰基氨基三嗪的蒸汽流可以在顶部、底部或经由侧进料加入塔内。优选经由侧进料加入所述蒸汽流。

蒸馏分离在塔底部提供了碳酸酯和链烷醇的基本无水混合物，在塔顶

提供了不含碳酸酯的低沸点链烷醇混合物，其中含有或不含水或/或极性萃取剂。

链烷醇回收的改进可以通过将经由塔顶取出的低沸点相加入相分离器来实现。在相分离器中，分离成基本含链烷醇的相和基本含水和/或极性萃取剂的相。使用相分离器的另一个优点是对于蒸发和冷凝所需的能量得到减少，塔的载荷减少，并且碳酸酯的损失减少。

在相分离中获得并含有来自相分离的基本链烷醇的相优选作为回流循环到塔中。循环链烷醇相的一个优点是塔板的数目低于不含来自相分离器的回流的那些塔，并且塔的高度得以降低。

在另一个工艺变型中，冷凝的蒸气流被加入相分离器中。在相分离器中，分离成基本有机相和基本极性相。基本有机相被加入蒸馏塔。在蒸馏塔中，进一步分离成含碳酸酯和链烷醇的底部产物，以及含链烷醇的低沸点顶部产物，含有或不含水或/或极性萃取剂。

与其中从蒸馏塔取出的顶部料流被加入相分离器的工艺变型相比，上述方案的优点是进料的量和进料中的水含量得到大幅度减少，因此可以使用具有更小塔直径的塔，并且降低了能量需求。

对于连续蒸馏分离，特别优选其中将包含水和/或极性萃取剂和低沸点链烷醇并且经由蒸馏塔顶取出的料流加入相分离器的工艺变型。在蒸馏塔中的回流比优选是 0.3-2.8kg/kg。蒸馏优选在具有 8-18 个理论塔板的蒸馏塔中进行。

进行蒸馏的压力优选是 0.5-2000 毫巴，更优选 50-950 毫巴。

在间歇式蒸馏分离中，与连续蒸馏分离相比，没有收集蒸气流，而是将各个气流或馏分依次蒸馏出去以进行浓缩。在这种情况下，所用的蒸馏塔可以作为纯精馏塔操作，或作为具有精馏段和提馏段的蒸馏塔操作。

当蒸馏塔作为纯精馏塔操作时，蒸气进料优选作为侧进料在塔底处理。当蒸馏塔作为纯精馏塔操作时，所有馏分作为馏出液一个接着一个取出。作为第一馏分，作为顶部产物取出低沸点链烷醇的混合物，其含有或不含水或/或极性萃取剂。此混合物在相分离器中被分离成有机相和极性相。在

优选的实施方案中，有机相随后返回塔顶。排出极性相。

一旦极性相的排出量低于预定值，就在中间容器中收集馏出液。检测加入中间容器的馏出液中的水浓度或极性萃取剂浓度。一旦水的浓度或极性萃取剂的浓度低于预定值，就关闭向中间容器的进料，并排出包含碳酸酯和高沸点链烷醇的高沸点馏分。

当馏出液料流的组合物已经在除去低沸点之后具有所需的组成之后，应当理解的是，可以省去中间容器，并且直接排出高沸点馏分。蒸馏塔作为纯精馏塔操作的优点是其塔高度低。

蒸馏塔具有精馏段和提馏段的操作的优点是在碳酸酯方面的高回收率，以及较低的能耗和较短的蒸馏时间。

在优选的实施方案中，在蒸馏塔作为纯精馏塔操作的情况下，塔底料返回到其中通过蒸馏浓缩含烷氧基羰基氨基三嗪的有机相的装置中。

在间歇式蒸馏分离的优选工艺变型中，蒸馏塔作为具有精馏段和提馏段的蒸馏塔操作。这种工艺变型的优点是，与蒸馏塔作为纯精馏塔操作的情况相比，在碳酸酯方面的回收率更高。

在蒸馏塔作为具有精馏段和提馏段的蒸馏塔操作的情况下，从喷雾干燥器获得的蒸气直接作为侧进料加入蒸馏塔中。在蒸馏塔内，分离成低沸点和高沸点馏分。在蒸馏分离中，先以第一个初馏物的形式作为塔顶产物取出含有低沸点链烷醇和水和/或极性萃取剂的混合物。在优选的实施方案中，第一个初馏物在相分离器中被分离成有机相和极性相。有机相优选作为初馏物返回到蒸馏塔的顶部，极性相被排出。

一旦极性相的排出量低于预定值，就在中间容器中收集馏出液。在优选的实施方案中，中间容器中收集的馏出液不经过相分离器。

一旦馏出液中的水浓度或极性萃取剂浓度低于预定值，就关闭向中间容器的进料，并排出来自蒸馏塔底部的高沸点馏分。那么，不再有任何回流进入用于浓缩含烷氧基羰基氨基三嗪的有机相的装置中。

回流比优选是 0-15kg/kg。

在间歇式蒸馏分离中，优选的蒸馏塔具有 4-10 个理论塔板。与连续蒸

馏分离相同，蒸馏塔也优选在 0.5 - 2000 毫巴的塔顶压力下操作。所述压力更优选是 50 - 950 毫巴。

经由蒸馏塔的顶部，取出链烷醇和如果合适的低沸点物和水和/或极性萃取剂。在特别优选的实施方案中，此料流随后被加入相分离器，在这里从有机相分离出极性相。有机相优选作为回流返回到蒸馏塔的顶部。

在特别优选的实施方案中，蒸馏塔包含优选位于提馏段中的侧取点，经由侧取点取出优选蒸气状并且含碳酸酯和链烷醇的基本无水料流。侧取点的特别优选的位置是直接位于塔底部之上或直接位于塔内分离构件之下。

这种操作方式的优点在于通过侧取点能回收大部分碳酸酯以重新用于反应中，降低产品流中的碳酸酯含量，并且经由侧取点回收无水的高沸点链烷醇，例如正丁醇。

在一个优选的实施方案中，蒸馏塔包含 8 - 22 个理论塔板。

在塔顶部的有机相的回流比优选是 0.2 - 3kg/kg。

## 实施例

### 实施例 1

在具有直径 6mm 的双料喷嘴的喷雾塔中雾化 30kg/h 的 50%三烷氧基羰基氨基三嗪和 50%丁醇的混合物。用于雾化的气体是压力为 4.5 巴且质量流速为 80kg/h 的氮气。将三烷氧基羰基氨基三嗪和丁醇的混合物在环境压力下加入双料喷嘴中。在喷雾干燥器中在氮气气氛中进行干燥。为此，喷雾干燥器用 1480kg/h 的氮气作为循环气体操作，气体入口温度是 91°C，气体出口温度是 76°C，压力是环境压力。在喷雾干燥器中，形成白色粉末。

### 实施例 2

在具有直径 0.5mm 的双料喷嘴的喷雾塔中雾化 8g/分钟的 50%三烷氧基羰基氨基三嗪和 50%丁醇的混合物。供应给用于雾化的双料喷嘴的气体是 800L/h 的氮气。喷雾干燥器用 18 毫巴的高压操作。在喷雾干燥器中在氮气气氛中进行干燥。为此，喷雾干燥器用 10m<sup>3</sup>/h 的氮气作为循环气体操

---

作，气体入口温度是 126℃，气体出口温度是 73℃。在喷雾干燥器中，形成白色粉末。