

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510008982. X

[51] Int. Cl.

C07C 265/14 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 2 月 6 日

[11] 授权公告号 CN 100366607C

[22] 申请日 2005.2.28

[21] 申请号 200510008982. X

[73] 专利权人 北京金源化学集团有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 2
号北奥大厦 18 层

[72] 发明人 邱明建 张 炜 陈朝晖 张春山
张雅丽

[56] 参考文献

CN1394851A 2003.2.5

CN1478769A 2004.3.3

US4419295A 1983.12.6

CN1034536A 1989.8.9

固体光气的生产, 应用和发展前景. 赵美
法. 中国氯碱, 第 2 期. 2004

固体光气在有机合成中的应用. 吕峰等.
信息记录材料, 第 5 卷第 3 期. 2004
审查员 邢维伟

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称

应用固体光气制备多异氰酸酯的方法

[57] 摘要

本发明以固体光气作为光气化试剂, 与多胺或其盐反应制备多异氰酸酯。这种方法与传统光气法相比使用安全、操作方便, 在工业化应用方面具有很大的优势。

1. 一种用固体光气制备多异氰酸酯的方法，其特征在于：用固体光气与多胺和/或其盐反应，制得多异氰酸酯，其步骤如下：
 - (1) 将固体光气、多胺和/或其盐分别溶解于惰性溶剂中，分别得到固体光气溶液、多胺和/或其盐溶液；
 - (2) 在 100—200℃下，将固体光气溶液、和多胺和/或其盐溶液滴加到反应釜中，进行反应；
 - (3) 减压分馏，得到多异氰酸酯。
2. 如权利要求 1 所述的用固体光气制备多异氰酸酯的方法，其特征在于：所述多胺和/或其盐选自脂肪多胺和/或其盐、芳香多胺和/或其盐、由氨基酸酯化得到的多胺和/或其盐。
3. 如权利要求 1—2 中任一项所述的用固体光气制备多异氰酸酯的方法，其特征在于：所述多胺和/或其盐选自：乙二胺、1,6-己二胺、1,4-丁二胺、1,4-戊二胺、1,2,6-己二胺、1,3,6-庚二胺、1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、邻二苄胺、间二苄胺、对二苄胺、2-(β-氨基乙基)苄胺、2,4-甲苯二胺、2,5-甲苯二胺、1,2,4-苯三胺，或氨基酸与乙醇胺反应得到的二胺或三胺，或上述胺的盐酸、硫酸、磷酸或硝酸盐。
4. 如权利要求 1—2 中任一项所述的用固体光气制备多异氰酸酯的方法，其特征在于：所述惰性溶剂为芳香烃、卤代芳烃、苯腈、脂肪族酯类或芳香族酯类。
5. 如权利要求 1—2 中任一项所述的用固体光气制备多异氰酸酯的方法，其特征在于：所述多胺和/或其盐与固体光气的摩尔比为 1：1—1：20。

应用固体光气制备多异氰酸酯的方法

技术领域

本发明涉及一种利用固体光气和多胺或其盐制备多异氰酸酯的方法。

背景技术

异氰酸酯通常用于制备聚氨酯树脂、涂料和胶粘剂。众所周知，聚氨酯由于具有良好的机械性能，在光学材料、汽车和建筑用材料、密封材料、日用品等方面有广泛的用途。此外，以氨基酸，例如赖氨酸为原料制备的多异氰酸酯和聚氨酯树脂，由于具有良好的生物相容性，可用作生物医药用途。

目前制备异氰酸酯的方法通常是利用光气与胺的反应。在专利 US5,136,086、US4,419,295、JP2002-003462、JP06-234722、CN1125718A、CN1197793A、CN1516688A 和 EP424836 中，都是利用光气对胺进行光气化反应制备异氰酸酯。但在这种方法中因为使用了光气而存在很多问题，例如光气剧毒、易爆，属于高危险物质，使用受到很多限制；并且难于运输、保存，操作过程复杂。另外，由于光气在常温常压下为气体，在溶剂中的溶解度有限，因此为了保证反应的充分进行，反应时间需要很长，这样就大大增加了反应中光气的消耗量，增加了尾气吸收的难度和环保压力，同时使得生产成本提高而生产安全性下降。因此这种方法不适于大规模生产异氰酸酯。

在专利 CN1436772A 中，利用双光气（氯甲酸三氯甲酯）与脂肪族伯胺、芳香族伯胺和芳香族二胺制备多异氰酸酯，产率达到 80—96%。虽然双光气的毒性比光气低，但由于双光气的制备过程用到光气，因此对光气化反应的改进效果并不明显。并且由于双光气为液体，在存贮和使用上也存在一些障碍。

由于光气和双光气在应用中存在的这些缺点和限制，固体光气（三光气，双-（三氯甲基）碳酸酯）成为了理想的替代品。固体光气制备异氰酸酯的反应原理与光气和双光气相似，都是先与胺缩合脱去 HCl，然后在加热条件下再一次脱去 HCl，得到异氰酸酯。但固体光气使用安全、操作方便，在工业化应用方面具有很大的优势。

邓勇和钟裕国用固体光气和 β -苯乙胺反应得到 β -苯乙基异氰酸酯，反应中将苯乙胺溶液滴加到冰浴冷却的固体光气溶液中，然后在回流温度反应（华西药学杂志，2000，15（4），289）。柏正武等人用固体光气与 γ -氨基丙基硅氧烷反应制备 γ -异氰酸酯丙基硅氧烷，反应

中将固体光气的溶液滴加到-5—0℃的胺溶液中，随后在 50℃反应（化学与生物工程，2004（2），16）。专利 CN 1394851 中利用固体光气对 1,5-二氨基萘进行光气化，将 1,5-二氨基萘溶液在低温下加入到固体光气中后再在高温下反应。这几种方法都是通过在低温下加料以控制胺与固体光气的缩合反应的进程，然后再加热进行消去反应，反应时需要先冷却再加热，过程比较繁琐。而且在专利 CN1394851 中光气化反应在加压条件下进行，对反应设备的要求较高，同时反应中形成的 HCl 不能排出，使得最终产品中 HCl 含量增加。此外，1,5-二氨基萘溶液加入到固体光气溶液中的速度较快，可能会导致局部过热，使得副反应增加，并且有可能形成大量焦油化产物。最终产品中副产物数量的增加，使得反应的后处理提纯过程更为复杂，大大降低了产品的纯度。这些都会导致得到的异氰酸酯在制备聚氨酯时在色泽、机械性能等方面不能满足使用要求。

以上几种利用固体光气制备异氰酸酯的方法都仅限于伯胺和二胺，对于三胺以上的多胺以及胺与酸形成的盐的光气化反应均没有进行讨论。由于三胺以上多胺的光气化反应更为困难，反应通常需要更高的温度，更长的反应时间，反应中可能形成的副产物种类更多，因此对于反应的条件和反应过程中的控制要求更高。另外，由于胺盐中的酸分子在光气化反应过程中会解离出来，反应体系中含有大量的酸会抑制异氰酸酯的形成，因此胺盐的光气化反应也较为困难，最好在反应过程中不断排出形成的酸。本发明主要针对这些问题发明了一种适用于多胺和其盐光气化反应制备异氰酸酯的方法。

本发明在利用固体光气与多胺反应制备异氰酸酯时，通过向反应釜中滴加多胺和其盐溶液和固体光气溶液的方法，每次加入少量反应物以控制反应的进程，达到减少副产物的目的，并尽量避免焦油化产物的形成。本发明中的光气化反应初始时就在高温下进行，并且始终保持常压反应，这样对于设备不存在特殊要求，而且有利于 HCl 的逸出。本发明的方法更适用于工业化生产多异氰酸酯，反应过程中形成的焦油化产物较少，产品中 HCl 含量低，得到的多异氰酸酯产品可以用于制备对颜色、纯度等要求较高的聚氨酯材料。

发明内容

本发明用固体光气替代光气，与多胺或其盐反应制备多异氰酸酯。所述多胺含有两个或多个氨基，所述多胺可为脂肪多胺，脂肪链可以为直链或支链，例如乙二胺、1,6-己二胺、1,4-丁二胺、1,4-戊二胺、1,2,6-己二胺、1,3,6-庚二胺等；也可以为不带或带有取代基的环脂族多胺或芳烷基多胺，例如 1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、邻二苄胺、间二苄胺、对二苄胺、2-（β-氨基乙基）苄胺等；也可以为含有两个或多个氨基的芳香多胺，例如 2,4-甲苯二胺、2,5-甲苯二胺、1,2,4-苯三胺等；还可以为由氨基酸酯化制备得到的多胺，

例如赖氨酸、甘氨酸、谷氨酸、色氨酸、胱氨酸等氨基酸与乙醇胺反应得到的二胺或三胺。所述盐可以为以上各种胺的盐酸盐、硫酸盐、硝酸盐或磷酸盐等，最好使用盐酸盐。反应中可以使用单一的胺或其盐，也可以使用混合胺或/和其盐。

本发明中胺与固体光气的摩尔比为 1:1—1:20，优选 1:2—1:5。

本发明中与固体光气反应的溶剂为对光气化反应惰性的溶剂，例如芳香烃类，如苯、甲苯、二甲苯等；或卤代芳烃类，如氯苯、邻二氯苯等；或苯腈类，如苯甲腈；或脂肪族和芳香族酯类，例如乙酸戊酯，苯甲酸乙酯等。溶剂优选邻二氯苯。溶剂用量为反应原料总重的 1—10 倍。溶剂在反应后可回收后再用于此反应。

本发明中反应加料时，将胺与固体光气分别溶于溶剂中，滴加到反应釜中。通过每次仅加入少量反应原料的方式来控制胺与固体光气的缩合反应。

本发明中多胺与固体光气的溶液滴加到反应釜中发生缩合反应的同时，将中间产物加热脱去 HCl，得到多异氰酸酯。两步反应同时进行，温度在 100—200℃，优选 140—150℃，反应时间 5—15 小时，优选 8—10 小时。

本发明中预定量的多胺与固体光气溶液完全滴入反应釜并均匀混合后，在 100—200℃，优选 140—150℃下继续熟化 1—5 小时，优选 2—3 小时。

经减压分馏后产率可达到 85% 以上，产品中 NCO 的含量可达到理论值的 95% 以上。

以下实施例详细说明了本发明，但本发明并不局限于此。

实施例 1:

赖氨酸三异氰酸酯 (LTI):

1L 四口烧瓶中加入 449.6g (4.31mol) 35% HCl 溶液并在 30 分钟内滴加 167.2g (2.74mol) 乙醇胺，滴加完毕后加入 250.0g (1.37mol) 赖氨酸盐酸盐，并在 45℃ 下搅拌反应 10 分钟。将温度升至 110℃，减压至 4KPa，蒸去反应体系中的水份。恢复常压后通入 HCl 气体反应 3 小时，再减压蒸去其中的水份。此过程重复数次，赖氨酸盐酸盐消耗完后停止反应，加入邻二氯苯 (ODCB) 和甲醇结晶，晶体用 ODCB 洗涤数次得到赖氨酸氨基乙酯三盐酸盐 (LAET)。

2500ml 反应釜配机械搅拌和两套滴液装置。在反应釜中加入 100ml 邻二氯苯 (ODCB)，分别将 298.5 (1mol) 赖氨酸氨基乙酯三盐酸盐 (LAET) 溶于 500ml ODCB，594g (2mol) 双-(三氯甲基)碳酸酯 (固体光气) 溶于 1000ml ODCB 中，在氮气保护下将这两种溶液加入到滴加装置中。反应釜温度保持在 145℃，在 10 小时内滴加 LAET 和固体光气的 ODCB 溶液。滴加完毕后在此温度下保温 2 小时，得到的混合溶液加入活性炭搅拌脱色，冷却后抽滤。滤液减压蒸去溶剂后精馏，收集 80—85℃/60mmHg 的馏分。产物经分析，LTI 含量 91.5%

(HPLC), NCO 含量 46.23 wt% (理论值 47.2 wt%), HCl 含量 0.2 wt%, ODCB 含量 0.08 wt%。

实施例 2:

赖氨酸三异氰酸酯 (LTI):

除双-(三氯甲基)碳酸酯改为 445.5g (1.5mol) 外, 其他反应条件同实施例 1, 得到产物中 LTI 含量 68.6% (HPLC), NCO 含量 40.3 wt% (理论值 47.2 wt%), HCl 含量 0.70 wt%, ODCB 含量 0.81 wt%。

实施例 3:

赖氨酸三异氰酸酯 (LTI):

除双-(三氯甲基)碳酸酯改为 891g (3mol) 外, 其他反应条件同实施例 1, 得到产物中 LTI 含量 86.3% (HPLC), NCO 含量 43.6 wt% (理论值 47.2 wt%), HCl 含量 0.35 wt%, ODCB 含量 0.31 wt%。

实施例 4:

1,6-己二异氰酸酯:

116g (1mol) 1,6-己二胺的 300ml 甲苯溶液、386g (1.3mol) 双-(三氯甲基)碳酸酯的 600ml 甲苯溶液按实施例 1 中的方法滴加到 100ml 甲苯中, 在 120℃下 8 小时内加完, 之后在相同温度下保温 2 小时。后处理并精馏, 收集 50–60℃/60mmHg 馏分。其中 1,6-己二异氰酸酯含量 89% (HPLC), NCO 含量 41.5 wt% (理论值 50 wt%), HCl 含量 0.67 wt%, 甲苯含量 0.22 wt%。

实施例 5:

1,6-己二异氰酸酯:

除反应温度改为 140℃外, 其他反应条件同实施例 4。得到产物中 1,6-己二异氰酸酯含量 95% (HPLC), NCO 含量 48.8 wt% (理论值 50 wt%), HCl 含量 0.17 wt%, 甲苯含量 0.06 wt%。

实施例 6:

1,2,4-苯三异氰酸酯:

232.5g (1mol) 1,2,4-苯三胺盐酸盐的 400ml 苯甲腈溶液、594g (2mol) 双-(三氯甲基)碳酸酯的 1000ml 苯甲腈溶液按实施例 1 中的方法滴加到 100ml 苯甲腈中, 160℃下 8 小时内加完, 之后在相同温度下保温 3 小时。后处理并精馏, 收集 110—120℃/2mmHg 馏分。其中 1,2,4-苯三异氰酸酯含量 83.2% (HPLC), NCO 含量 49.3 wt% (理论值 62.7 wt%), HCl 含量 0.84 wt%, 苯甲腈含量 1.2 wt%。

实施例 7:

1,2,4-苯三异氰酸酯:

除滴加时间改为 10 小时, 滴加完毕后保温时间改为 2 小时外, 其他反应条件同实施例 6。得到产物中 1,2,4-苯含量 85% (HPLC), NCO 含量 52.4 wt% (理论值 62.7 wt%), HCl 含量 0.81 wt%, 苯甲腈含量 1.3 wt%。