



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90107070.X

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

C07C271 / 06

[45]授权公告日 1995年5月24日

[24]颁证日 95.2.26

[21]申请号 90107070.X

[22]申请日 90.7.27

[30]优先权

[32]89.7.27 [33]JP[31]195328 / 89

[73]专利权人 三井石油化学工业株式会社

地址 日本东京

[72]发明人 松永藤荀 安原充树

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

C07C269 / 06

代理人 杨丽琴

C07C271 / 28

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 N-苯基氨基甲酸酯的缩合方法

[57]摘要

本发明提供了一种生产 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的方法, 该方法是在卤化锌作为催化剂存在下, N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂反应的一步缩合。根据本发明, 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯可高选择率高产率地生产。

## 权利要求书

1.一种制备 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的方法, 它包括, 在卤化锌的存在下, 使 N-苯基氨基甲酸酯与一种亚甲基化剂进行缩合反应, 其用量的摩尔比是, 每摩尔亚甲基化剂使用 2-20 摩尔 N-苯基氨基甲酸酯, 催化剂用量是每摩尔 N-苯基氨基甲酸酯使用 0.1-10 摩尔卤化锌。

2.根据权利要求 1 的方法, 其中使用一种有机溶剂。

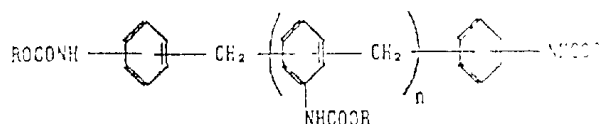
3.根据权利要求 1 的方法, 其中所述的卤化锌为氯化锌 ( $ZnCl_2$ ) 和/或溴化锌 ( $ZnBr_2$ )。

本发明涉及一种方法, 通过此方法, 作为 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (4, 4'-MDI 或通常称为“纯 MDI”) 前体的双核 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯可通过 N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂反应而高选择率高产率地生产。由于其可用作包括粘接剂、涂料、纺织纤维和聚氨酯弹性体等多种产品的原料, 4, 4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (纯 MDI) 的需求量近来迅速增长。在这种情况下, 提供一种以工业上有利的方式生产作为纯 MDI 原料的 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的方法将会产生巨大的效益。

一种公知的生产二苯基甲烷二氨基甲酸酯的方法包括: 在酸催化剂如有机磺酸、多硫酸、无机酸、附于石墨上的路易斯酸、基于阳离子交换剂的磺酸盐、杂多磷酸、粘土矿和金属磷酸盐存在下, N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂如三恶烷、福尔马林 (甲醛水溶液)、二甲氧基甲烷、多聚甲醛和二乙酰氧基甲烷反应。

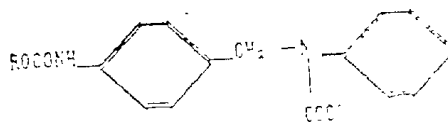
该方法的几种方案已被提了出来, 其中的一个例子是: 反应在有机溶剂如硝基苯、苯和四氢噻吩砜存在下, 使用酸催化剂下进行, 该酸催化剂为各种布朗斯台德酸和路易斯酸, 包括三氟甲磺酸, 96% 硫酸、氟化磺酸或羧酸树脂, 固体硫酸、附于石墨上的氯化铁、三氟化硼和 40% 氯化铁 (参见未审查的公开的日本专利申请号 57550/1980, 115862/1980, 129260/1980, 160012/1980, 171952/1982, 171953/1982, 171954/1982 和 62151/1983)。然而, 因为所用的催化剂的高酸

度, 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的产率低至 30-50%, 并且三核和多核的多亚甲基多苯基氨基甲酸酯, 即用下面通式表示的多核化合物:



(R: 烷基、芳烷基或苯基) 作为副产物大量产生。因而, 该方法并不十分适合于生产纯 MDI 的合适原料。

为解决这一问题, 提出了使用浓度为 10Wt% 和更高的酸水溶液 (未审查的公开的日本专利申请号 81850/1980 和 81851/1980) 或处于含水溶剂中的三氟甲磺酸 (未审查的公开的日本专利申请号 79358/1980)。在这些方法中, 酸催化剂的强度由于水的存在而有效地降低了, 从而产生了抑制副产物三核或多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的形成的较好效果。另一方面, 反应速率的降低引起反应完成的困难, 并且, 具有亚甲基氨基键 ( $-CH_2-N-$ ) 的化合物 (它是 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的前体), 即用下面通式表示的中间体:



(R: 烷基、芳烷基或苯基) 大量地保留在反应溶液中。

要把具有亚甲基氨基键的化合物从 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯中分离出来是困难的。如果将这些化合物的混合物进行热分解, 二苯基甲烷二异氰酸酯将由 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯产生, 但异氰酸酯将不会由具有亚甲基氨基键的化合物形成。这些化合物并不仅仅只保持未反应状态, 已经指出: 它们还引起和异氰酸酯的多种副反应,

实际上降低了所需的异氰酸酯的产率(未审查的公开的日本专利申请号 106453/1984)。

为了保证没有含亚甲基氨基键的化合物在反应溶液中保持不反应,已经提出了:当 N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂在无机酸水溶液作为催化剂存在下缩合后,将催化剂分离出来,并使有机反应混合物在羧酸( $\text{PKa} < 4$ )催化剂存在下进一步反应,以使具有亚甲基氨基键的化合物异构化成 4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯(未审查的公开的日本专利申请号 106453/1984)。

这一方法不仅达到了预期的目的(例如:产生不具有亚甲基氨基键的任何中间体化合物的反应溶液)而且抑制了副产物多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的形成。不过,这样反应将不可避免地要进行缩合和异构化两步,而这将极大地增加生产过程的复杂性。还有,  $\text{PKa} < 4$  的强酸类羧酸和三氟乙酸在用作异构化的催化剂时,为了防止这类酸的腐蚀作用,反应器必须用昂贵的材料制作,而这样必然会增加生产所需的纯 MDI 的成本。

本发明的完成就是为了克服前述现有技术中的困难,其基本目的是要提供一个工业上有利的 N-苯基氨基甲酸酯的缩合方法,用此方法可通过一步反应(缩合)的简单步骤高选择率高产率地得到双核 4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯,并只有极少量象三核和多核的多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的副产物和具有亚甲基氨基键的中间体化合物生成。

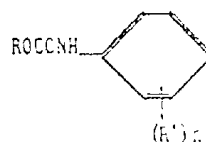
通过深入研究得到了多种缩合 N-苯基氨基甲酸酯的方法,本发明人意外地发现卤化锌不仅具有高的催化活性,并且在生产 4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯中显示出优越的性能,具有高选择率高产率,又没有象三核或多核的多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的副产物和具有亚甲基氨基键的中间体化合物产生。

基本地,本发明提供了一种通过 N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂反应的一步缩合而生产二苯基甲烷二氨基甲酸酯的方法。根据本发明,4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯可通过用酸性极弱的卤化锌作催化剂,最好在有机溶剂存在下,高选择率、高产率地生产。卤化锌最好是氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )或溴化锌( $\text{ZnBr}_2$ )。

本发明的基本目的是要提供一种方法,通过此方法,适于用热分解反应生产纯 MDI 的 4,4'-

二苯基甲烷二氨基甲酸酯可由 N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂以工业化规模低成本地生产。

作为本发明方法中起始原料的 N-苯基氨基甲酸酯是用下面通式表示的化合物:



其中 R 为  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  取代或未取代的烷基,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_9$  环烷基, 或在其苯环上至少有一个  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  直链或支链烷基的芳烷基或苯基;  $\text{R}^1$  是一取代基, 如氢原子、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷基、卤原子、硝基、氰基、 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  烷氧基, 以及在其苯环上至少有一个  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$  直链或支链烷基的芳烷基或苯基, 其条件是  $\text{R}^1$  连接在氨基甲酸酯基的邻位或间位; n 为 0-4 的整数, 其条件是当  $n > 2$  时,  $\text{R}^1$  可以是相同或不同的取代基。

具有上述通式的 N-苯基氨基甲酸酯的例子包括: N-苯基氨基甲酸甲酯, N-苯基氨基甲酸乙酯, N-苯基氨基甲酸正丙酯, N-苯基氨基甲酸异丙酯, N-苯基氨基甲酸正丁酯, N-苯基氨基甲酸异丁酯, N-苯基氨基甲酸特丁酯, N-苯基氨基甲酸戊酯, N-苯基氨基甲酸己酯, N-苯基氨基甲酸环己酯, N-邻或间甲苯基氨基甲酸甲酯, N-邻或间甲苯基氨基甲酸乙酯, N-邻或间甲苯基氨基甲酸丙酯(或其异构体), N-邻或间甲苯基氨基甲酸丁酯(或其异构体), N-邻或间氯苯基氨基甲酸甲酯, N-邻或间氯苯基氨基甲酸乙酯, N-邻或间氯苯基氨基甲酸丙酯(或其异构体), N-邻或间氯苯基氨基甲酸丁酯(或其异构体), N-2,6-二甲基苯基氨基甲酸甲酯, N-2,6-二甲基苯基氨基甲酸乙酯, N-2,6-二甲基苯基氨基甲酸丙酯(或其异构体), 以及 N-2,6-二甲基苯基氨基甲酸丁酯(或其异构体)。

优选的 N-苯基氨基甲酸酯是 N-苯基氨基甲酸甲酯, N-苯基氨基甲酸乙酯和 N-苯基氨基甲酸丙酯, 而 N-苯基氨基甲酸甲酯为最佳。

可用于本发明的亚甲基化剂的例子包括: 福尔马林(甲醛水溶液), 多聚甲醛, 三恶烷, 四恶烷, 低级烷氧基甲烷如二甲氧基甲烷, 二乙氧基甲

烷和二丙氧基甲烷, 以及具有低级羧基的二酰氧基甲烷如二乙酰氧基甲烷和二丙酰氧基甲烷。这些烷基化剂既可单独使用, 也可混合使用。福尔马林和多聚甲醛是优选的烷基化剂。特别优选的烷基化剂是福尔马林, 本发明的特征之一是: 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯可通过使用最便宜易得的烷基化剂福尔马林而高选择率、高产率地生产。

本发明中卤化锌用作催化剂, 氯化锌和溴化锌是优选的例子。这些催化剂既可单独使用也可混合使用。这些催化剂应用的方式不受任何物理形态的限制, 它们可以是粉末状、液态或用载体支持。

本发明的方法可在无溶剂的情况下实施, 但是, 更好的是使用有机溶剂。本发明中可应用的有机溶剂包括具有吸电子取代基的脂肪族或芳香族化合物, 及含有卤原子的芳香族化合物。一个特别优选的亲电子取代基是硝基。含有硝基作为吸电子取代基的有机溶剂的具体例子包括: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 低级脂肪族硝基化合物如硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷(或其异构体)和硝基丁烷(或其异构体), 未取代的芳香族硝基化合物如硝基苯和二硝基苯, 以及 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 低级烷基取代的芳香族硝基化合物如硝基甲苯(或其异构体)、二硝基甲基、硝基乙基苯、二硝基乙基苯、硝基丙基苯(或其异构体)、二硝基丙基苯(或其异构体)、硝基丁基甲苯(或其异构体)和二硝基丁基甲苯(或其异构体)。典型的芳香族卤化物包括氯苯、溴苯、碘苯、二氯苯、二溴苯、二碘苯、氯代溴苯等。这些溶剂可单独或混合使用。优选的有机溶剂是硝基苯、硝基甲烷和氯苯, 其中硝基苯是特别优选的。

本发明的方法在实施时, N-苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂的摩尔比不限制于任何特定值, 但优选的是每摩尔亚甲基化剂使用 N-苯基氨基甲酸酯 2—20mol, 更优选的是 5—10mol。假如使用至少 2mol N-苯基氨基甲酸酯, 三核或多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯副产物的形成将被抑制, 这使得所需的 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的产率更高。假如所用的 N-苯基氨基甲酸酯不超过 20mol, 则反应溶液中 N-苯基氨基甲酸酯的残留量足够低到可以避免由于回收这些残留的 N-苯基氨基甲酸酯而增加成本所产生的经济损失。

所用催化剂的量并不限制于任何特定值, 但优选的是每摩尔 N-苯基氨基甲酸酯使用

0.1—10mol, 更优选的是 0.3—5mol 的催化剂。如果催化剂的用量少于 0.1mol, 则预定的反应将不能完成, 并有大量未反应的 N-苯基氨基甲酸酯和具有亚甲基氨基键的中间体化合物保留在反应溶液中。如果催化剂的用量超过 10mol, 反应速度将很难控制, 并且 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯和比亚甲基多苯基氨基甲酸酯将作为副产物大量形成。

如果使用溶剂, 其量也不限制于任何特定值。优选的是: 每份重量的 N-苯基氨基甲酸酯使用 0.1—5 份重量, 更优选的是 0.5—2 份重量的溶剂。

包含在本发明方法中的反应在不高于 200℃ 的温度下进行, 优选的是在 50—150℃ 的范围内, 更优选的是在 80—120℃ 的范围内。如果反应温度过低, 预定的反应将不能完成, 并有大量未反应的 N-苯基氨基甲酸酯和具有亚甲基氨基键的中间体化合物保留在反应溶液中。如果反应温度太高, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯和比亚甲基多苯基氨基甲酸酯将作为副产物大量生成。

本发明的方法一般既可在大气压下, 又可在超过大气压下实施, 如果需要, 也可在真空下实施。

反应时间随其它因素包括反应温度、催化剂的量和类型、有无溶剂及其类型和用量, 加料的组成和反应的方式等而变化, 但一般在 0.5—10hr. 的范围内将是足够的。

反应的方式并不限于某一特定的途径, 它既可是间歇法, 也可是连续法, 优选的是在搅拌下进行。反应可用的其它方法包括: 1) 使催化剂悬浮于反应混合物中或形成一浆状物而进行反应; 2) 反应在由溶有催化剂的水溶液和溶于有机溶剂中的 N-苯基氨基甲酸酯的溶液组成的二液相中进行; 以及 3) 使用固定催化床进行反应。

下列实施例提供的目的是为了进一步说明本发明, 而不是作为一种限制。在这些实施例中, N-苯基氨基甲酸酯的转化率, 以及 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的选择率和产率由下列公式计算:

$$\begin{aligned} & \text{N-苯基氨基甲酸酯的转化率} \\ & \text{消耗的 N-苯基氨基甲酸酯(mol)} \\ & = \frac{\text{消耗的 N-苯基氨基甲酸酯(mol)}}{\text{投放的甲醛(mol)} \times 2} \times 100(\%) \end{aligned}$$

7

$$\begin{aligned}
 & \text{4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的选择率} \\
 & \quad \text{生成的 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲} \\
 & \quad \quad \text{酸酯 (mol)} \\
 & = \frac{\text{生成的 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯 (mol)}}{\text{(消耗的 N-苯基氨基甲酸酯 (mol) / 2)} \times 100(\%)} \times 100(\%) \\
 & \text{4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯的产率} \\
 & \quad \text{生成的 4,4'-二苯} \\
 & \quad \quad \text{基甲烷二氨基甲} \\
 & \quad \quad \text{酸酯(mol)} \\
 & = \frac{\text{生成的 4,4'-二苯基甲烷二氨基甲酸酯(mol)}}{\text{投放的甲醛(mol)}} \times 100(\%)
 \end{aligned}$$

#### 实施例 1

在一配有搅拌器和冷凝管的 200ml 玻璃反应器中装入 56.1g 硝基苯, 55.9g (0.37mol) N-苯基氨基甲酸甲酯, 3.0g (0.04mol) 37% 福尔马林和 38.7g (0.28mol) 氯化锌 (无水), 所有这些都一次性加入。反应在一个大气压于 100℃ 进行 5 小时, 在此期间, 氯化锌呈浆状悬浮在反应混合物中。反应完成后, 从反应溶液中取出一份样品用高效液相色谱分析, 结果是极好的: N-苯基氨基甲酸甲酯的转化率是 101%; 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率是 80%; 产品的产率是 81%。另一方面, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率是 3.9%, 其产率为 4.0%。这样, 副产物 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的形成是很少的。具有亚甲基氨基键的中间体双(N-甲酯基苯胺基)甲烷和(N-甲酯基苯胺基甲基)苯基氨基甲酸甲酯未检测到。而且, 三核和多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的选择率非常低(1.4%)。

因此, 根据本发明, 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯可以通过 N-苯基氨基甲酸甲酯与亚甲基化剂之间一步缩合反应的简单方法而高选择率、高产率地生产。本发明的另一优点是副产物 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的形成可基本上被抑制。

#### 实施例 2

在一配有搅拌器和冷凝管的 200ml 玻璃反应器中装入 27.95g 硝基甲烷, 27.95g (0.19mol) N-苯基氨基甲酸甲酯, 1.5g (0.02mol) 37% 福尔马林和 19.36g (0.14mol) 氯化锌 (无水), 所有这

8

些都是一次性加入。反应在一个大气压于 100℃ 进行 5 小时。反应完成后, 从反应溶液中取出一份样品用高效液相色谱分析, 结果是极好的: N-苯基氨基甲酸甲酯的转化率是 100%; 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率为 75%; 这一产品的产率为 75%。另一方面, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率是 2.4%, 其产率为 2.4%。因此, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的形成是很少的。具有亚甲基氨基键的中间体双(N-甲酯基苯胺基)甲烷和(N-甲酯基苯胺基甲基)苯基氨基甲酸甲酯未检测到。而且, 三核和多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的选择率非常低(1.2%)。

#### 实施例 3

在一配有搅拌器和冷凝管的 200ml 玻璃反应器中装入 27.95g 硝基苯, 27.95g (0.19mol) N-苯基氨基甲酸甲酯, 1.54g (0.02mol) 37% 福尔马林和 31.53g (0.14mol) 溴化锌 (无水), 所有这些都一次性加入。反应在一个大气压于 100℃ 进行 5 小时。反应完成后, 从反应溶液中取出一份样品用高效液相色谱分析, 结果是极好的: N-苯基氨基甲酸甲酯的转化率是 91%; 4, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率是 86%; 该产品的产率为 78%。另一方面, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的选择率是 2.2%, 其产率为 2.0%。因此, 2, 4'-二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯的形成是很少的。具有亚甲基氨基键的中间体双(N-甲酯基苯胺基)甲烷和(N-甲酯基苯胺基甲基)苯基氨基甲酸甲酯未检测到。而且, 三核和多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯的选择率非常低(0.2%)。

#### 实施例 4

缩合反应在除了溶剂硝基甲烷用相同重量的氯苯代替外, 其它完全与实施例 2 相同的条件下进行。反应完成后, 从反应溶液中取出一份样品用高效液相色谱分析, 结果列于表 1 中。

#### 实施例 5

缩合反应在除了 N-苯基氨基甲酸甲酯用相同摩尔数的 N-苯基氨基甲酸乙酯代替外, 其它完全与实施例 2 相同的条件下进行。反应完成后, 从反应溶液中取出一份样品用高效液相色谱分析, 结果列于表 1 中。

表 1

		实施例 4	实施例 5
N—	苯基氨基甲酸酯的转化率(%)	104	74
	4,4'—二苯基甲烷二氨基甲酸酯	71	96
选	2,4'—二苯基甲烷二氨基甲酸酯	3.1	4.6
	中间体*	0.0	0.0
率	多核化合物**	0.4	3.5
	4,4'—二苯基甲烷二氨基甲酸酯	74	71
产	2,4'—二苯基甲烷二氨基甲酸酯	3.2	3.4

★实施例 4:双(N—甲酯基苯胺基)甲烷和(N—甲酯基苯胺基甲基)苯基氨基甲酸酯为具有亚甲基氨基键的中间体

实施例 5:双(N—乙酯基苯胺基)甲烷和(N—乙酯基苯胺基甲基)苯基氨基甲酸乙酯为具有亚甲基氨基键的中间体

\*\*三核和多核多亚甲基多苯基氨基甲酸酯

卤化锌作催化剂使作为 4,4'—二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'—MDI, 或通常称“纯 MDI”) 前体的双核 4, 4'—二苯基甲烷二氨基甲酸酯通过 N—苯基氨基甲酸酯与亚甲基化剂之间的一步缩合反应而高选择率、高产率地生产。