

申請日期：92.9.29	IPC分類
申請案號：92126764	C07C263/0

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書 200426133

一、 發明名稱	中文	藉二苯基甲烷系之非中性化聚胺的光氣反應製造二苯基甲烷系聚異氰酸酯之方法
	英文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYISOCYANATES OF THE DIPHENYLMETHANE SERIES BY PHOSGENATION OF NON-NEUTRALISED POLYAMINE OF THE DIPHENYLMETHANE SERIES
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	1. 古丹尼 2. 卜克爾 3. 哈根
	姓名 (英文)	1. KOCH, DANIEL 2. PIRKL, HANS-GEORG 3. HAGEN, TORSTEN
	國籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中文)	1. 德國杜思伯格市桑得柏格街3號 2. 德國利佛可生城伯賀街11號 3. 德國艾森市賀伯街2號
	住居所 (英文)	1. Sonderburger Str. 3, 47137 Duisburg, Germany 2. Bernhard-Lichtenberg-Str. 11, 51377 Leverkusen, Germany 3. Heierbusch 2, 45133 Essen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或姓名 (中文)	1. 德商拜耳廠股份有限公司
	名稱或姓名 (英文)	1. BAYER AKTIENGESELLSCHAFT
	國籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中文)	1. 德國利佛可生城拜耳工業區D 51368 (本地地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英文)	1. D 51368 LEVERKUSEN, BAYERWERK, FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
	代表人 (中文)	1. 白羅夫、羅勞斯
	代表人 (英文)	1. DR. BRAUN, ROLF、DR. REUTER, KLAUS



申請日期：	IPC分類
申請案號：	

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	
	英文	
二、 發明人 (共4人)	姓名 (中文)	4. 史帝芬
	姓名 (英文)	4. WERSHOFEN, STEFAN
	國籍 (中英文)	4.
	住居所 (中文)	4. 德國莫罕市理分街11號
	住居所 (英文)	4. Rippahn 11, 41065 Monchengladbach, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓名 (中文)	
	名稱或 姓名 (英文)	
	國籍 (中英文)	
	住居所 (營業所) (中文)	
	住居所 (營業所) (英文)	
	代表人 (中文)	
代表人 (英文)		



## 一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/09/30	10245703.4	有

二、主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：

無

日期：

## 三、主

日期：

四、有

寄存國家：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：

寄存日期：

寄存號碼：

無

熟習該項技術者易於獲得, 不須寄存。

## 五、發明說明 (1)

### 專利申請的相關交叉參考

根據 35 U.S.C.§119(a)-(b)，本專利申請要求提交於 2002 年 9 月 30 日的德國專利申請 No.102 45 703.4 的優先權。

5

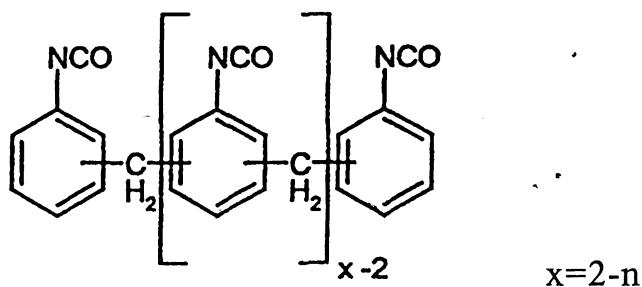
### 技術領域

本發明涉及製造二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類的方法，它是藉反應相應的二苯基甲烷系列的多胺和光氣來製造的。

10

### 技術背景

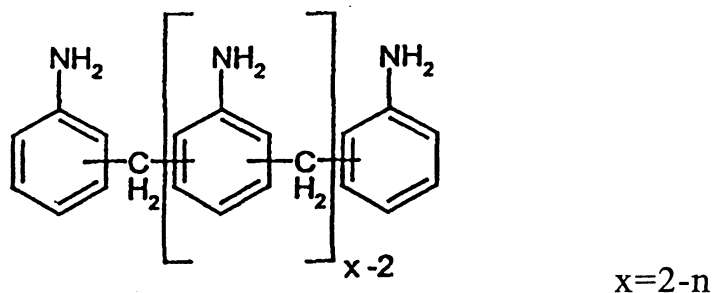
二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類通常理解為包括以下型式的異氰酸酯和異氰酸酯混合物：



15

類似地，二苯基甲烷系列的多胺通常也理解為包括以下型式的化合物和所述化合物的混合物：

## 五、發明說明 (2)



已知工業上藉在溶劑中反應胺和光氣來製造異氰酸酯的方法，並在文獻(Ullmanns Enzyklopadie der technischen Chemie, 第四版, 第 13 卷, 第 347-357 頁, Verlag Chemie GmbH, Weinheim, 1977)中詳細敘述。以這一方法為基礎，製造多異氰酸酯類的混合物，它在藉聚合加成方法製造聚胺酯泡沫體以及其它聚胺酯塑料的製造方法中用作多異氰酸酯組分。

在許多專利和公開出版物中敘述了二苯基甲烷系列多胺(下文也稱為 MDA)的連續、不連續或者半連續製造方法。所述製造通常在酸性催化劑存在下反應苯胺和甲醛而進行。HCl 常用作酸性催化劑。在已有技術中，所述酸性催化劑在反應的終了在最後的再加工步驟(例如，藉蒸餾除去過量的苯胺)之前藉加入鹼來進行中和，並因此被耗掉。

苯胺和甲醛的酸催化反應的主要產物是二胺 4,4'-MDA、其位置異構體 2,4'-MDA 和 2,2'-MDA、以及二苯基甲烷系列多胺的進階同系物。二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類(下文稱為 MDI)藉光氯化相應的多胺來製造。以這種

### 五、發明說明(3)

方式製造的二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類包含各種異氰酸酯的異構體以及它們的進階同系物，這些產物和它們所產自的多胺具有相同的組成。影響異構體分布的控制變數是苯胺和甲醛酸催化反應過程中所用的酸性催化劑的量。

- 5 因此，為了能製造具有所需異構體分布的 MDI，有時必須使用顯著量的酸性催化劑以及用於中和所述酸性催化劑的相應顯著量的鹼。這還會形成大量的含鹽廢水，並且因此導致再加工和處理的高成本。

一段時間以來，文獻中所述許多試驗和研究的目的是  
10 發現避免或緩解這一問題的方法。因此例如，WO-A1-0174755 敘述了在多相催化劑存在下製造二苯基甲烷系列多胺的方法，所述多相催化劑起酸性催化劑的作用。相比常用的均相催化劑，這種型式的催化劑可以藉簡單的裝置和反應混合物分離，不必在再加工前進行中和。但是，這  
15 種方法的缺點是所述酸性固體會隨時間而失活，並且使用這些催化劑製造的產物範圍有限。EP-A1-1167343 敘述了已有技術中 MDA 的製造方法，附加了額外的 2,4'-MDA 和 2,2'-MDA 異構體的分離，以及和甲醛的反應，以及將這一混合物循環到方法的開始階段。因此，所述循環的異  
20 構體優先轉化成更高分子量的 MDA 組分。這意味著催化劑使用和 2,4'-和 2,2'-MDA 形成之間的封閉聯系可以藉轉載入另一個控制變數來調節。但是，這種方法的缺點是所述循環的異構體向進階 MDA 同系物的轉化對藉隨後光氣化作用製造的 MDI 的產物性質存在不利的影響，以及需

## 五、發明說明 (4)

要額外的裝置費用來蒸餾分離所述異構體。

因此，本發明的目的是提供製造二苯基甲烷系列多異氰酸酯的方法，其中，可以減少或避免酸性催化劑和用於在 MDA 階段中和所述酸性催化劑的相應鹼的消耗量。

5

### 發明內容

本發明涉及製造二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類的方法，包括如下步驟：

- a) 在 HCl 存在下反應苯胺和甲醛，形成包含二苯基  
10 甲烷系列多胺、HCl、苯胺和水的產物混合物；
- b) 藉蒸餾除去過量的苯胺和水，提供包含二苯基甲  
烷系列多胺、HCl、不超過多胺 10 重量%的苯  
胺、不超過多胺 5 重量%的水的產物混合物；
- c) 光氯化(b)中所述的產物混合物。

15

### 具體實施方式

除了的操作實施例中或另行指出之外，說明書和申請專利範圍中所有用於成分量、反應條件等的數字或表達在所有情況下均應理解為用術語“約”進行修飾的。

20

如本文所述，術語“大部分除去”是指材料可以以從屬量存在，它不會影響所需的性質。換句話說，有意從所述組分中除去所述材料，但是它可以以極小或者無關緊要的含量存在。

藉製造二苯基甲烷系列的多異氰酸酯的方法可以達到

## 五、發明說明(5)

本發明的目的，其中，

- a) 在 HCl 存在下反應苯胺和甲醛，形成包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、苯胺和水的產物混合物；然後
- b) 藉蒸餾除去過量的苯胺和水，提供包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、不超過多胺 10 重量%的苯胺、不超過  
5 多胺 5 重量%的水的產物混合物；
- c) 光氯化所述產物混合物，所述混合物包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、不超過多胺 10 重量%的苯胺、不超過多胺 5 重量%的水的產物混合物。

10 所述方法可以以連續、非連續或者半連續的方式進行。所述二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類可以在 MDA 形成階段無需中和酸性催化劑 HCl 的條件下藉本方法來製造。

按照步驟 a)所述方法製造的二苯基甲烷系列多胺或多  
15 胺類混合物可以在酸性催化劑存在下縮合苯胺和甲醛來製造，如 H.J.Twitchett,Chem.Soc. Rev.3(2), 09 1974), .V.Moore in : Kirk-Othmer Encycl. Chem.Technol., 第三版，New York,2,338-348(1978)所述。對本發明的方法來說，加入的順序並不是特別重要，因此，可以在不存在 HCl 的條件下  
20 首先混合苯胺和甲醛，然後加入 HCl，或者，將苯胺和 HCl 的混合物和甲醛反應。

通常以 20 : 1-1.6 : 1、有時以 10 : 1-1.8 : 1 的苯胺與甲醛的莫耳比，以及 50 : 1-1 : 1、有時為 20 : 1-2 : 1 的苯胺與 HCl 的莫耳比縮合苯胺和甲醛，來製造合適的二苯

## 五、發明說明(6)

基甲烷系列多胺類的混合物。

甲醛通常以水溶液使用。但是，也可以使用其它能提供亞甲基的合適化合物。能提供亞甲基的合適化合物包括但不限於聚氧甲烯二醇、多聚甲醛或三噁烷。

- 5 合適的酸性催化劑通常用作 MDA 製造用的酸性催化劑，其非限制性例子包括強有機酸，尤其是無機酸。作為非限制性例子，對本發明方法來說，HCl 是合適的酸性催化劑，通常為水溶液的形式。

- 在本方法特殊的實施方式中，首先混合苯胺和 HCl，  
10 形成混合物。然後在 20-100°C，有時是 30-70°C 的溫度下以合適的方式將所述混合物和甲醛混合。任選地，在散熱之後，所述混合物在合適的停留時間(residence time)裝置中進行預反應。所述預反應在 20-100°C，有時在 30-80°C 的溫度下進行。混合和預反應之後，所述反應混合物的溫  
15 度任選地在超壓條件下以分階段或連續的方式從 100°C 升至 250°C，有時從 100°C 升至 180°C，在其它情況下則從 100°C 升至 160°C。

- 在本方法的另一實施方式中，也可以在 5-130°C，有時在 40-110°C，其它情況下在 60-100°C 的溫度下，在沒有  
20 HCl 的條件下首先混合苯胺和甲醛，並如上所述進行反應。所述反應形成苯胺和甲醛的縮合產物(稱為縮醛胺)。

在形成縮醛胺之後，可以藉相分離或者其它合適的加工步驟(一個非限制性例子為蒸餾)將所述反應混合物中存在的水除去。然後在另一加工步驟中以合適的方式將所述

## 五、發明說明 (7)

縮合產物和 HCl 混合，並在 20-100°C，有時在 30-80°C 下在停留時間裝置中進行預反應。然後，所述反應混合物的溫度任選地在超壓條件下以分階段或連續的方式從 100°C 升至 250°C，有時從 100°C 升至 180°C，在其它情況下則從 5 100°C 升至 160°C。

在 HCl 存在下反應苯胺和甲醛來製造二苯基甲烷系列多胺類可以在其它物質存在下進行，所述其它物質包括但不限於溶劑、鹽、有機酸和無機酸。

除了所需的 MDA，步驟 a) 中製造的產物混合物還包  
10 含過量使用的苯胺、水、催化劑 HCl 和任選加入其中的其它物質。在藉光氯化反應將所述混合物轉化成相應 MDI 之前，首先必須除去所述混合物中大部分的過量苯胺和水。在所述方法中，以多胺類計，苯胺的含量必須不得超過 10 重量%，有時不得超過 2 重量%，在其它情況下不得  
15 超過 0.2 重量%；水的含量不得超過 5 重量%，有時不得超過 1 重量%，在其它情況下不得超過 0.1 重量%。

由於苯胺在光氯化反應中會轉化成異氰酸苯酯，所以在光氯化反應之前要除去步驟 a) 所得產物混合物中大部分的苯胺。由於其鏈封端單官能性，異氰酸苯酯在 MDI 中  
20 是不合適的。

由於在光氯化過程中存在的水能與光氣、以及光氯化反應的產物和中間產物反應，並因此降低產率以及產生 MDI 中不需要的副產物，所以必須除去水。

雖然至少部分苯胺在和 HCl 的反應過程中以其質子化

## 五、發明說明 (8)

形式存在，但是藉蒸餾可以除去步驟 b) 中的苯胺。也必須除去在反應混合物中存在的水，並通常用作用於除去苯胺的共沸劑。但是，也可以使用其它有機共沸劑或無機共沸劑。例如，在光氯化反應中使用的溶劑也可以用作共沸劑。

適當地進行苯胺和水的分離，將來自苯胺/甲醛縮合反應的酸性反應混合物加入蒸餾柱中。在蒸餾柱頂端除去作為低沸點餾分的苯胺和水以及任選添加的共沸劑的混合物。在藉作為非限制性實施例的相分離進行再加工之後，

10 所述苯胺可以任選地循環進入 MDA 製造方法中。殘留在底部的產物混合物基本上不含苯胺和水，並且以多胺類計，包含不超過 10.0 重量%的苯胺，和不超過 5.0 重量%的水。為了達到所需低苯胺含量，必須額外加入水和/或其它共沸劑。例如，可以在進入蒸餾階段過程中往所述材料中加入適量的水和/或溶劑來完成。但是，也可以以蒸汽形式往蒸餾階段中加入所需量的水或溶劑，並因而同時加入蒸餾所需的能量。

在本發明的實施方式中，也可以以一步以上(非限制性例子為兩步)的方式進行苯胺和水的分離。所述分離包括

20 藉和作為共沸劑的水一起蒸餾來分離除去苯胺，並在蒸餾步驟中，使用另一共沸劑來分離除去水。

在這一實施方式中，以多胺類計，苯胺的含量不超過 10 重量%，有時不超過 2 重量%，在其它情況下不超過 0.2 重量%；以多胺類計，水的含量不超過 5 重量%，有時

## 五、發明說明 (9)

不超過 1 重量%，在其它情況下不超過 0.1 重量%。

這一實施方式製造的產物混合物包含作為主要組分的二苯基甲烷系列的多胺類和 HCl，和可能殘留的苯胺和水，以及一些以質子化形式存在的多胺類和可能存在的苯胺。然而，這種產物混合物在惰性溶劑中可以和光氣反應，形成相應的異氰酸酯。計算多胺和光氣的莫耳比，使多胺中每莫耳胺官能團對應使用 1-10 莫耳，有時是 1.2-6 莫耳的光氣。光氣化步驟中適於用作惰性溶劑是氯化芳烴，如一氯代苯、二氯苯、三氯苯、相應的(任選氯化的) 5 甲苯和二甲苯，以及氯乙基苯。一氯代苯、二氯苯或者這些氯苯的混合物尤其宜用作惰性有機溶劑。通常計算所述溶劑的量，使所述反應混合物的 MDI 含量為所述反應混合物總重量的 2-50 重量%，有時為 5-30 重量%。完成胺和光氣的反應時，分離所述反應混合物中過量的光氣、惰性有機溶劑和 HCl。這種情況下分離的 HCl 由 MDA 和光氣進行光氣化過程中形成的 HCl 以及作為催化劑用於苯胺和 10 甲醛反應形成 MDA 的 HCl。MDI 作為產物製造，之後它再進行再加工步驟。

本發明方法的優點如下：它可以免去使用鹼如 NaOH 來中和使用的 HCl。因此，避免了形成含鹽廢水和相關的再加工和處理成本。在苯胺和甲醛縮合反應中作為催化劑使用的 HCl 可以回收作為光氣化中的有用物質，並在合適再加工之後循環進入 MDA 方法。此外，它可以免去 MDA 方法中的中和步驟與洗滌步驟。 20

## 五、發明說明 (10)

藉以下實施例還敘述了本發明，但是這決不是以此來限制本發明，在實施例中，所有的份和百分數均以重量表示，除非另有敘述。

### 5 實施例

在 80°C 下，在 20 分鐘內往 513g 苯胺中同時滴加 884g 苯胺和 486g 32% 甲醛水溶液。加入之後，攪拌 10 分鐘，然後在 70-80°C 下進行相分離。將 356g 有機相的溫度降至 35°C，然後在這一溫度下在 30 分鐘內加入剩餘的有機相和 427g 32% 鹽酸水溶液。在完成加入並在這一溫度下攪拌 30 分鐘之後，所述混合物在 60°C 下加熱 10 分鐘，並保持這一溫度 30 分鐘。然後在 30 分鐘內加熱至回流溫度，並在回流條件下攪拌 10 小時。

將製造的 1177g 酸性縮合混合物轉移到非連續蒸餾裝置中，並藉往蒸餾柱的底部吹入水蒸汽，使底部的苯胺含量低於多胺的 0.1 重量%。在第二蒸餾裝置中，往基本上不含苯胺但仍包含水和 HCl 的底部混合物中連續加入氯苯，並保持在沸點下，直到底部的水含量降至多胺的 0.1 重量%。在蒸餾柱頂端冷凝的氯苯和水的混合物可以藉相分離進行分離，然後使氯苯返回到蒸餾過程中。

將來自苯胺/甲醛縮合反應並作為氯苯中懸浮物存在的基本上不含苯胺和水的酸性重排混合物從所述蒸餾裝置中移出。然後加入氯苯，並使多胺含量為所述懸浮物的 16 重量%。

## 五、發明說明 (11)

將 300g 這種懸浮物加熱至 55°C，並在劇烈攪拌下迅速加入到 105g 光氣在 310 ml 氯苯的溶液中，將溫度控制在 0°C。在通過光氣過程中，將所得反應混合物在 45 分鐘內加熱至 100°C，然後在 10 分鐘內加熱至回流溫度。再在  
5 這一溫度下 10 分鐘之後，在減壓條件下蒸餾除去氯苯，至底部溫度為 100°C。然後在 4-6 毫巴的壓力下藉加熱至 260°C 的加熱浴在蒸餾裝置中加熱所述透明的粗異氰酸酯，直到開始產物轉變，然後，在 5 分鐘內冷卻至室溫。

以 MDI 計，所得 MDI 的 NCO 含量為 32.5 重量%。

10 參考其特殊實施方式的具體細節已經敘述了本發明。所述細節決不是用來限制本發明的範圍，其範圍包含於所述附帶申請專利範圍書中。

雖然在上述敘述中詳細敘述了本發明，但是應意識到這些細節僅僅是用於敘述的目的，在不背離本發明原則和  
15 範圍的條件下本領域的那些技術人員可以作出一定的變化，所述原則和範圍由申請專利範圍書進行限定。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 藉二苯基甲烷系之非中性化聚胺的光氣反應製造  
二苯基甲烷系聚異氰酸酯之方法）

本發明涉及製造二苯基甲烷系列的多異氰酸酯類的方法，  
包括如下步驟：

- a) 在 HCl 存在下反應苯胺和甲醛，形成包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、苯胺和水的產物混合物；
- b) 藉蒸餾除去過量的苯胺和水，提供包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、不超過多胺 10 重量%的苯胺、不超過多胺 5 重量%的水的產物混合物；
- c) 光氣化(b)中所述的產物混合物。

英文發明摘要（發明之名稱：）

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF POLYISOCYANATES OF THE  
DIPHENYLMETHANE SERIES BY PHOSGENATION OF NON-  
NEUTRALISED POLYAMINE OF THE DIPHENYLMETHANE SERIES

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The invention relates to a method of producing polyisocyanates of the diphenylmethane series including the steps of

- a) reacting aniline and formaldehyde in the presence of HCl to provide a product mixture containing polyamines of the diphenylmethane series, HCl, aniline and water;
- b) removing excess aniline and water by distillation to provide a product mixture comprising polyamines of the diphenylmethane series, HCl, no more than 10 wt.% aniline based on the polyamines, and no more than 5 wt.% water based on the polyamines; and
- c) phosgenating the product mixture in (b).

## 六、申請專利範圍

1. 種製造二苯基甲烷系列多異氰酸酯類的方法，所述方法包括：
  - a) 在 HCl 存在下反應苯胺和甲醛，形成包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、苯胺和水的產物混合物；
  - 5 b) 藉蒸餾除去過量的苯胺和水，提供包含二苯基甲烷系列多胺、HCl、不超過多胺 10 重量%的苯胺、不超過多胺 5 重量%的水的產物混合物；
  - c) 光氯化(b)中所述的產物混合物。
2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，在共沸劑存在下進行蒸餾。  
10
3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，藉以下所述方法進行蒸餾：在作為共沸劑的水存在下進行蒸餾來除去苯胺，並藉蒸餾來除去水。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，(b)中產物混合物包含不超過多胺 2 重量%的苯胺，和不超過多胺  
15 1 重量%的水。
5. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中，(b)中產物混合物包含不超過多胺 2 重量%的苯胺，和不超過多胺 1 重量%的水。
- 20 6. 根據申請專利範圍第 3 項的方法，其中，(b)中產物混合物包含不超過多胺 2 重量%的苯胺，和不超過多胺 1 重量%的水。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中，(b)中產物混合物包含不超過多胺 0.2 重量%的苯胺，和不超過多

## 六、申請專利範圍

胺 0.1 重量%的水。

8. 根據申請專利範圍第 2 項的方法，其中，(b)中產物混合物包含不超過多胺 0.2 重量%的苯胺，和不超過多胺 0.1 重量%的水。
- 5 9. 根據申請專利範圍第 3 項的方法，其特徵在於，(b)中產物混合物包含不超過多胺 0.2 重量%的苯胺，和不超過多胺 0.1 重量%的水。

(一)、本案指定代表圖為：第\_\_\_\_\_圖 無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無