



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101538204 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 200910129662. 8

Biochemika Analytika. 《SIGMA-ALDRICH
HANDELS GMBH》. 1997, 146.

(22) 申请日 2009. 03. 19

审查员 卞志家

(30) 优先权数据

102008015123. 8 2008. 03. 20 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科技股份有限公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 S·韦斯霍芬 H·-H·穆勒

R·亚当森 F·波尔 K·萨默

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公

司 31100

代理人 顾敏

(51) Int. Cl.

C07C 209/78(2006. 01)

C07C 211/50(2006. 01)

C08G 12/08(2006. 01)

C07C 263/10(2006. 01)

C07C 265/14(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1290245 A, 2001. 04. 04, 权利要求 1-12.

FLUKA CHEMIEKALIEEN KATALOG. Chemica

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

二苯基甲烷系列的二胺和多胺的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA)的方法,其包括在酸催化剂存在下使苯胺与甲醛反应,其中以苯胺的总重量为基准计,所述苯胺共含有小于0.5重量%的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种由这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。

1. 一种生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法,其包括在酸催化剂存在下使苯胺与甲醛反应,其中以苯胺的总重量为基准计,所述苯胺共含有 0.0001-0.25 重量%的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种由所述一种或多种含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述苯胺中所述含有至少一个羰基的化合物选自一种或多种任选不饱和和 / 或取代的脂环族酮。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其特征在于,所述脂环族酮包括环己酮。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述苯胺中由所述一种或多种含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物选自一种或多种席夫碱。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于,所述席夫碱是 N- 苯基环己基亚胺。

6. 一种生产二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯的方法,其包括使如权利要求 1 所述的方法生产的二苯基甲烷系列的二胺和多胺与光气反应,从而形成相应的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯。

二苯基甲烷系列的二胺和多胺的生产方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请根据 35U. S. C. § 119(a-d) 要求于 2008 年 3 月 20 日提交的德国专利申请第 10 2008 015 123.8 号的优先权。

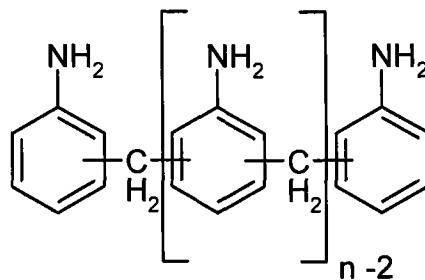
[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺 (MDA) 的方法, 该方法包括在酸催化剂存在下, 使苯胺与甲醛反应, 其中使用的苯胺含有共小于 0.5 重量% (以使用的苯胺的重量为基准计) 的含有至少一个羰基的化合物或通过这含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。

[0005] 含羰基的化合物和 / 或由这种化合物与苯胺反应形成的化合物可以来自新鲜使用的苯胺, 包含在再循环苯胺中, 或者在生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的过程中作为次要产物形成。它们任选地在苯胺再循环流中累积, 达到比新鲜苯胺中更高的含量。

[0006] 二苯基甲烷系列的二胺和多胺 (MDA) 应理解为是指符合以下结构的胺和胺的混合物:

[0007]



[0008] 其中 n 表示 ≥ 2 的自然数。

[0009] 通常用术语单体 MDA (MMDA) 表示 $n = 2$ 的化合物和化合物的混合物, 用术语聚 MDA (PMDA) 表示 $n > 2$ 的化合物和化合物的混合物。为了简便起见, 其中化合物的 $n = 2$ 和 $n > 2$ 的化合物的混合物通常统一用术语 MDA (二苯基甲烷系列的二胺和多胺) 表示。

[0010] 在许多公开文献和专利中描述了生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的连续、不连续或半连续方法 (参见, 例如, H. J. Twitchett, Chem. Soc. Rev. 3(2), 209(1974); M. V. Moore in: Kirk-Othmer Encycl. Chem. Technol., 第 3 版, 纽约, 2, 338-348(1978); EP-A-31 423; EP-B-1 167 343; EP-A-1 403 242; EP 934922 B1)。

[0011] 在工业上采用的方法中, MDA 通常是通过苯胺和甲醛在酸催化剂存在下反应来制备的, 通常在反应结束时加入碱来中和酸催化剂, 将反应混合物分离为有机相和水相, 将有机相转移到随后的处理阶段, 例如通过蒸馏除去过量的苯胺 (参见美国专利 5, 310, 769; DE-A-198 04 918; 和 JP-A-2004026753)。

[0012] 文献中描述的通过苯胺与甲醛在酸催化剂存在下反应生产 MDA 的所有方法的共同点是在反应中形成会导致生产的 MDA 变色的生色团。如果在中和酸催化剂和除去反应中过量使用的苯胺的过程中, 不能充分降低或消除这些变色现象, 则在随后的 MDA 光气化形成相应的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯以及它们随后的处理 (例如分离溶剂,

分离单体 MDI) 过程中,通常导致生成变为暗黑色的产物,进而得到出现淡黄色变色的聚氨酯泡沫材料或其它变色聚氨酯 (PU) 材料。尽管二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯的本色对由它们生产的聚氨酯的机械性质不会造成负面影响,但是浅色产物是优选的,因为浅色产物在制造商的生产过程中具有良好的可变性,例如在薄面漆的可透视性和颜色设计可能性方面。

[0013] 因此,到目前为止不乏减轻 MDA 和由 MDA 生产的 MDI 变色的尝试。

[0014] EP 1 270 544 B1 描述了通过苯胺与甲醛在酸催化剂存在下反应来生产 MDA 的方法,其中不利的次要产物的含量得到最大程度的减少,该方法的特征在于,在半连续方法中,使用苯胺和任选的酸催化剂,甲醛和任选的酸催化剂通过混合装置引入到苯胺、任选的酸催化剂和任选的预混甲醛循环流动的路线中,在占需加入甲醛总量至少 50% 的甲醛加入后,将反应混合物加热到高于 75°C 的温度。特别地,该专利宣称可以最大程度地减少 N-甲基 MDA 的含量,依据该专利的描述,MDI 中 N-甲基 MDA 含量的减少意味着在随后的光气化生产中得到较浅色的粗制 MDI。

[0015] 通过特别引入甲醛来降低生产的 MDA 中 N-甲基 MDA 的含量,从而改善色值也是以下方法的基础。

[0016] DD-A-295 628 描述了对于非连续方法,在缩合阶段分两步加入甲醛,大部分甲醛在第一步中在较低温度下加入,余下的甲醛在第二步中在相同温度或较高的温度下加入。

[0017] EP-A-451 422 和 DD-A-238 042 描述了在若干方法步骤中加入甲醛的连续方法。

[0018] 为了改善色值,除了最大程度地降低 N-甲基 MDA 的含量外,美国专利 5,286,760 还叙述到要最大程度地减少次要组分 9,10-二氢吡啶和吡啶。但是,美国专利 5,286,760 没有改变甲醛的加入,而是在甲醛与苯胺的主要反应后进行了分子重排。对于连续生产 MDA,美国专利 5,286,760 描述了在两分子苯胺与一分子甲醛的缩合阶段和随后的作为中间物形成的氨基苄胺(即 ABA) 分子重排形成 MDA 的阶段之间对反应混合物进行部分中和。

[0019] 美国专利 5,310,769 也主要描述了上述分子重排。美国专利 5,310,769 描述了一种生产二苯基甲烷系列的多胺的方法,包括苯胺与甲醛缩合,然后在酸催化剂存在下反应,在反应完成后对酸催化剂进行中和,以及通过蒸馏除去过量芳胺而对所得的二胺/多胺混合物进行纯化,该方法的特征在于在一个优选的变体中:

[0020] a) 苯胺与甲醛以 1.5 : 1 至 10 : 1 的摩尔比在 10 至 150°C 的温度下反应,

[0021] b) 然后,在 10 至 150°C 的温度下,向反应混合物中加入酸催化剂,其中苯胺与酸催化剂的摩尔比应为 2 : 1 至 100 : 1,在缩合反应中形成的水在步骤 b) 之前或之后分离除去,

[0022] c) 然后在 15 分钟内将步骤 b) 中得到的混合物的温度提高至少 40°C,然后进一步加热到 105°C 至 200°C 的最终温度,并在此温度保持 10 至 300 分钟。

[0023] 美国专利 5,310,769 描述了通过在缩合和分子重排阶段对温度进行特殊控制,可以得到一种二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物,该混合物随后进行光气化反应,可以得到特别浅色的聚氨酯泡沫材料。

[0024] 根据美国专利 4,792,624,随后可以光气化形成着色得到明显降低的多异氰酸酯的二苯基甲烷系列的二胺和多胺的混合物还可以通过使用特征如下的方法来制得:

[0025] a) 将盐酸苯胺水溶液和甲醛水溶液的快速流动液流以每摩尔甲醛对应 1.6-8 摩

尔苯胺的比例在管式流反应器的进口处充分混合在一起,结果立即形成含有氨基苄胺的混合物,

[0026] b) 然后使依据 a) 生产的混合物通过冷却的反应区,在该区中,混合物中氨基苄胺的含量升高到至少 30 重量%,

[0027] c) 将反应混合物以与步骤 a) 中反应混合物相同的速率从冷却的反应区中移走,

[0028] d) 然后使来自冷却的反应区的反应混合物通过温度为 60°C 至 200°C 的重排区,在该区中,形成二苯基甲烷系列的多胺,

[0029] e) 以与反应混合物进入重排区相同的速率将反应混合物从重排区中移走,

[0030] f) 将来自重排区的反应混合物连续提供给中和区,在该区中,酸组分被中和,然后从反应混合物中分离除去苯胺和水,这样得到不含苯胺的二苯基甲烷系列的多胺,

[0031] g) 以与反应混合物被引入到中和阶段或蒸馏阶段相同的速率将多胺混合物从步骤 f) 中移出,

[0032] 和

[0033] h) 将大部分得到的多胺混合物装入到储罐中;但是,一部分多胺混物流(以步骤 a) 中加入的苯胺、盐酸苯胺和甲醛的初始总重量为基准计为 1-40 重量%) 回到步骤 b) 中,在进行的过程 a) 至 h) 中再次通过步骤 b) 至 h)。

[0034] 依据美国专利 4,792,624,为了使色值得到最大程度的改进,在 MDA 加入到苄胺中前,从 MDA 中分离出方法中使用的过量的苯胺是非常重要的。此外,依据美国专利 4,792,624 的描述,只有在存在氨基苄胺的阶段而不是在苯胺和甲醛首次反应的阶段加入再循环多胺才能实现对着色情况的改进。

[0035] EP 1 813 598 A1 描述了在 MDA 的生产中使用含有小于 3 重量%、优选 0.001-3 重量%、更优选 0.01-1 重量%的二苯基甲烷系列的二胺和多胺(以使用的苯胺为基准计)的苯胺能够对由该苯胺光气化生产的 MDI 的颜色产生有利的影响。苯胺中含有的二苯基甲烷系列的二胺和多胺可能会进入用于生产 MDA 的苯胺中,因为在 MDA 的生产中苯胺通常是过量的,过量的部分在通过例如蒸馏分离出产物后回到工艺过程中。

[0036] 苯胺中含有的其它次要组分在例如 RD 510004 (Research Disclosure Journal, 2006 年 10 月出版) 中进行了罗列,例如环己胺、环己醇、环己酮、苯酚等,该文献中没有提及这些次要组分在苯胺中的含量,以及如果存在这些次要组分,它们对由该苯胺制得的 MDA 和 MDI 的质量的影响。

[0037] 上述在文献中所引用和描述的通过苯胺与福尔马林在酸催化剂存在下反应来制备二苯基甲烷系列的二胺和多胺的所有方法的共同点在于,通过改变各方法参数,例如组分的剂量、酸催化剂的浓度、温度控制或分子重排过程中的产物组成,可以改善形成的二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物或由它们生产的异氰酸酯和聚氨酯的颜色。然而,仍然需要能更好地改善颜色的新方法。

[0038] 令人惊奇的是,该目的可以通过以下生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法来实现:使苯胺与甲醛在酸催化剂存在下反应,其中使用的苯胺共含有小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量%(以使用的苯胺的重量为基准计)的上述的一些类型的化合物。

发明内容

[0039] 本发明涉及一种生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法。该方法包括在酸催化剂存在下,使苯胺与甲醛反应,其中使用的苯胺含有总共小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量% (以使用的苯胺的总重量为基准计) 的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。

[0040] 发明详述

[0041] 上述含量应理解为各种含羰基化合物和由一种或多种含羰基化合物与苯胺反应形成的化合物的总含量。以使用的苯胺为基准计,各种含羰基化合物或各种由含羰基化合物与苯胺反应形成的化合物的含量小于 0.4 重量%,更优选为 0.0001-0.3 重量%,更优选为 0.0001-0.25 重量%,最优选为 0.0001-0.2 重量%。

[0042] 含至少一个羰基的化合物以及由这种含至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物可以来自新鲜使用的苯胺,可包含在再循环苯胺中,或者在生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的过程中作为次要产物形成。这些化合物可任选地在苯胺再循环流中累积,达到比新鲜苯胺中更高的含量。

[0043] 除了含至少一个羰基的化合物和由这些含至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物外,苯胺通常还包含可能对 MDI 的颜色造成负面影响的其它杂质。但是,在 MDA 光气化反应后,这些杂质对 MDI 颜色的影响不那么明显。但是,苯胺中这些杂质的含量应该保持在尽可能低的水平。苯胺中常包含的这些杂质包括以下以非限制性方式列出的化合物或化合物类别:任选不饱和和/或取代的脂(环)族烃,例如环己烷、环己烯和甲基环己烯,任选取代的芳族烃,例如苯、甲苯、乙苯和同分异构的二甲苯,硝基芳烃,例如硝基苯、同分异构的二硝基苯、同分异构的硝基甲苯和同分异构的二硝基甲苯,任选不饱和的和/或取代的脂(环)族醇,例如环己醇,任选取代的酚,例如苯酚和同分异构的甲酚,任选不饱和和/或取代的脂(环)族伯胺、仲胺或叔胺,例如环己胺、N,N-二环己胺和 N-甲基环己胺,芳族伯、仲或叔单胺、二胺和多胺,其任选地在芳环上或氮原子上被取代,例如邻甲苯胺、间甲苯胺、对甲苯胺、邻苯二胺、间苯二胺、对苯二胺、N-甲基苯胺、N-乙基苯胺、N,N-二乙基苯胺、同分异构的 N-乙基甲苯胺、同分异构的 N,N-二乙基甲苯胺、N-环己基苯胺、二苯胺、邻氨基苯酚、间氨基苯酚、对氨基苯酚和邻氨基二苯基,二苯基甲烷系列的二胺和多胺(MDA),含氮杂芳烃或由此衍生的结构,例如吩嗪、吡啶、9,10-二氢吡啶、吡啶和任选取代的和/或任选(部分)饱和的喹唑啉,例如 N-苯基二氢喹唑啉和 N-苯基四氢喹唑啉。

[0044] 虽然现有技术中已经知道苯胺中含氨基的杂质,并且在许多情况中已经确认这些杂质是导致质量问题(例如生产的二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物或由此生产的异氰酸酯和聚氨酯的色值升高)的可能原因,但是苯胺中含有的一些化合物/化合物类别被认为是高度惰性的。它们几乎不会导致明显的质量问题,包括导致生产的二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物或由此生产的异氰酸酯和聚氨酯的色值升高。

[0045] 例如,任选不饱和和/或取代的脂(环)族醇如环己醇就符合这种情况,该醇在苯胺中的存在不会导致形成的二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物或由此生产的异氰酸酯和聚氨酯的色值升高。

[0046] 因此,含羰基的化合物、特别是任选不饱和和/或取代的脂(环)族酮(例如环己

酮)和由这些化合物与苯胺反应形成的产物,例如席夫碱(例如N-苯基环己基亚胺,结构与高度惰性的醇类似)导致明显的质量问题是完全出乎意料的,特别是导致生产的二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物以及由此生产的异氰酸酯(二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯)和聚氨酯的色值升高是出乎意料的。

[0047] 依据本发明,使用共含有小于0.5重量%、优选0.0001-0.4重量%、更优选0.0001-0.3重量%、最优选0.0001-0.25重量%(以使用的苯胺的总重量为基准计)的含有至少一个羰基的化合物或通过这些含至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物的苯胺是特别重要的,因为在酸催化剂存在下苯胺与甲醛反应调节所需的二胺含量并保持反应混合物使用简便性的反应总是在苯胺过量的情况下进行。在二苯基甲烷系列的二胺/多胺混合物加工的过程中过量的苯胺必须分离除去,返回到工艺的反应阶段,以保持外部物料平衡。在MDA合成过程中消耗的苯胺采用新鲜苯胺的形式补足。因此,依据本发明的通过苯胺与甲醛在酸催化剂(优选盐酸)存在下反应生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法优选以以下的方式进行:即苯胺的用量为化学计量比过量,过量的苯胺在反应后分离除去,至少一部分过量的苯胺返回到苯胺和甲醛的反应中。

[0048] 通常通过蒸馏操作从苯胺与甲醛反应得到的反应混合物中分离过量的苯胺,仍然附着于多胺混合物的水也同样被分离除去。

[0049] 为了对苯胺与福尔马林(甲醛)在酸催化剂存在下反应的过程中以及在之后的有机相中和、分离和处理过程中累积的废水进行纯化,如现有技术中常采用的做法(如JP2004026753中所揭示的),可任选地额外使用疏水性溶剂对废水进行萃取。或者,可以使废水与来自苯胺分离但是还没有进行进一步处理的冷凝物(condensate)或与新鲜苯胺混合,然后进行相分离,从而纯化废水。这样得到的有机相随后可返回到上述工艺的合成阶段中。

[0050] 在本发明的一个实施方式中,生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺的方法包括:

[0051] a) 在酸催化剂存在下,使苯胺与甲醛反应形成一种包含二胺和多胺的反应混合物,其中使用的苯胺共含有小于0.5重量%、优选0.0001-0.4重量%、更优选0.0001-0.3重量%、最优选0.0001-0.25重量%(以使用的苯胺的总重量为基准计)的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物,

[0052] b) 对含有二胺和多胺的反应混合物进行中和,

[0053] c) 将经过中和的含有二胺和多胺的反应混合物分离为含有二胺和多胺的有机相和水相,

[0054] d) 任选地,用水洗涤有机相,

[0055] e) 通过蒸馏除去有机相中的过量苯胺,

[0056] f) 将步骤a)至e)中累积的废水和冷凝物全部或部分合并,其中至少将步骤c)和e)中得到的废水和冷凝物的至少一部分合并,得到含有水、二胺和多胺、苯胺和步骤a)中所用的催化剂的盐的混合物,

[0057] g) 对步骤f)中得到的混合物进行相分离,得到含有水以及二胺和多胺的苯胺,

[0058] 和

[0059] h) 然后使至少一部分在相分离中得到的苯胺回到步骤a)的反应中。

[0060] 在步骤 g) 的相分离中得到的含有水以及二胺和多胺的苯胺优选额外地部分加入到步骤 b) 至 e) 中的一个步骤中。

[0061] 步骤 g) 中得到的经过萃取的废水优选用苯胺进行萃取, 最好用新鲜苯胺进行该操作。这样得到的萃取物进一步优选加入到步骤 f) 中得到的混合物中。

[0062] 在所有已知的通过苯胺与甲醛在酸催化剂存在下反应来生产 MDA 的方法中, 都可以使用上述具有以下特征的苯胺来生产低色值的二胺 / 多胺混合物: 该苯胺共含有小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量% (以使用的苯胺的总重量为基准计) 的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。但是, 优选使用盐酸作为酸催化剂。唯一的基本要求是在用于苯胺与甲醛的单级或多级反应的设备中观察到的苯胺中的上述杂质含量应该在该限定的限度内, 要避免局部过浓。但是, 优选使用均相催化剂、更优选盐酸用作酸催化剂。如果使用非均相催化剂, 则反应的进行机理受到其它影响 (例如传输现象) 的叠加作用。

[0063] 步骤 a) 中使用的苯胺优选通过将至少一部分的步骤 g) 中得到的含有二胺和多胺的苯胺与其它来源的苯胺 (优选是新鲜苯胺) 合并来制备。在此的基本要求是使用的苯胺共含有小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量% (以使用的苯胺的总重量为基准计) 的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。步骤 g) 中得到的含有水以及二胺和多胺的任何过量的苯胺优选被输送到二胺 / 多胺混合物的中和和 / 或处理步骤 (即上述步骤 b) 至 e)) 中。

[0064] 该过程要确保步骤 a) 的反应中所用的苯胺中二胺和多胺的含量较低, 这是为了生产浅色的二苯基甲烷系列的二胺 / 多胺混合物或由它们生产的异氰酸酯和聚氨酯所必需的。该过程还有利地最大程度地减少了处理步骤 e) 中的多胺混合物所需的劳动以及处理步骤 g) 中得到的萃取物所需的能量输入。这是因为工业上生产二苯基甲烷系列的二胺和多胺以大规模进行, 这类重大的工业生产即使很小的经济改善也具有重要的经济意义。

[0065] 在步骤 a) 中, 具有以下特征的苯胺首先与甲醛以优选 1.6 : 1-10 : 1、更优选 1.6 : 1-4.0 : 1 的摩尔比, 在优选 10°C 至 150°C、更优选 75°C 至 110°C 的温度下反应: 该苯胺共含有小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量% (以使用的苯胺的总重量为基准计) 的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。

[0066] 然后, 优选在 10°C 至 150°C、更优选 35°C 至 75°C 的温度下向反应混合物中加入酸催化剂, 其中苯胺与酸催化剂的摩尔比优选为 2 : 1 至 100 : 1 (相当于苯胺的质子化程度为 50% 至 1%)、更优选为 4 : 1 至 20 : 1。优选使用盐酸作为酸催化剂。

[0067] 甲醛与苯胺缩合反应中形成的水以及任选的与甲醛一起加入的水优选在催化剂加入之前 (例如, 通过相分离) 和 / 或之后 (例如, 通过蒸发冷却和移走反应中得到的冷凝物) 全部或部分地分离除去。

[0068] 然后, 优选将反应混合物加热到 100°C 至 180°C、更优选 130°C 至 160°C 的温度, 在达到最终温度后, 在该温度保持 5 至 300 分钟。

[0069] 然后, 在步骤 b) 中, 任选地加入水和 / 或苯胺对含有 MDA 的反应混合物进行中和。

优选用氢氧化钠溶液进行中和。

[0070] 然后,在步骤 c) 中,将经过中和的含有 MDA 的反应混合物分离为含有 MDA 的有机相和水相。可通过加入苯胺和 / 或水来支持该操作。如果通过加入苯胺和 / 或水来支持相分离,则它们的加入优选在中和阶段通过剧烈混合来进行。可在具有静态混合器的混合区中、在搅拌釜反应器或一系列搅拌釜反应器中、或混合区和搅拌釜反应器的组合中进行该混合步骤。然后,优选将通过加入苯胺和 / 或水稀释的经过中和的反应混合物转移到一个设备中,该设备由于其构形和 / 或内部结构而特别适用于将所述混合物分离为含 MDA 的有机相和水相。优选使用的是具有内部隔板组件以支持两相接合的容器或罐。

[0071] 在步骤 d) 中,优选在 50℃ 至 150℃、更优选在 80℃ 至 110℃ 的温度,用水任选地对含 MDA 的有机相进行洗涤,其中水与有机相的比例为 0.05 至 2 : 1。

[0072] 步骤 c) 中得到的有机相任选在步骤 d) 中进行洗涤后,在步骤 e) 中通过蒸馏除去其中的苯胺,得到纯化的 MDA 和含有苯胺和水的冷凝物。

[0073] 然后,步骤 a) 至 e) 中得到的废水,如步骤 c) 的水相、步骤 d) 的洗涤水、步骤 e) 的冷凝物和任选的其他工艺水(例如,其它冷凝蒸气(condensed vapor)或步骤 a) 中得到的水相)在步骤 f) 中全部或部分地合并。至少在步骤 c) 和 e) 中得到的废水和冷凝物的至少一部分(优选至少 50%)在此进行合并。这样得到一种混合物,在各情况中以混合物的总重量为基准计,该混合物优选含有水和 0.001 至 5 重量%的 MDA、0.5 至 60 重量%的苯胺和 1 至 25 重量%的步骤 a) 中所用的酸催化剂的盐。

[0074] 优选在步骤 g) 中,在 30℃ 至 120℃、更优选在 70℃ 至 110℃ 的温度下对步骤 f) 中得到的混合物进行相分离,得到含有二胺和多胺的苯胺。

[0075] 在另一个步骤中,可以任选地对步骤 g) 中得到的废水进行萃取,包括用苯胺进行萃取,优选新鲜苯胺进行,优选在 30℃ 至 120℃、更优选在 70℃ 至 110℃ 的温度进行,其中苯胺与废水的重量比优选为 0.05 至 1 : 1、更优选为 0.1 至 0.3 : 1,萃取物有利地加入到步骤 f) 中制备的混合物中。该萃取步骤优选以多级和逆流形式进行。苯胺优选用作唯一的萃取剂。

[0076] 通过步骤 f) 中进行的相分离(包括萃取)以及在步骤 g) 中进行的对步骤 e) 中通过蒸馏除苯胺产生的废水和冷凝物进行萃取的操作来有利地支持用新鲜苯胺进行的萃取。因此,萃取需要极少量的新鲜苯胺。由于冷凝物中不含苯酚,所以萃取后的废水中含有极少的苯酚。

[0077] 通过蒸馏从萃取后的废水中除去苯胺是有利的。苯胺与水形成低沸点共沸混合物,所以通过蒸馏除去苯胺的操作可在容易设定且工业中常用的减压(或任选仅仅略微减压)和低于 100℃ 的温度下进行,这样即使废热也可以有利地用作通过蒸馏回收苯胺的能量。

[0078] 在通过蒸馏除去苯胺的过程中从萃取后废水中得到的冷凝物含有高比例的水。因此,冷凝物可以有利地全部或部分地用作步骤 b) 的中和处理中的稀释水,以及用作步骤 d) 中的洗涤水,更优选首先用作步骤 d) 的洗涤水,然后用作步骤 b) 的中和处理中的稀释水。按此方式可以大量使用洗涤水,而不会增加该工艺产生的废水量。

[0079] 如果在从萃取后废水中蒸馏除去苯胺的过程中,对蒸气进行冷凝,则可以产生含有高浓度的甲醇和其它低沸点组分的馏分。结果,不仅可以有利地降低该方法过程中甲醇

的含量,而且该馏分可以有利地用作燃料替代品。

[0080] 最后在步骤 h) 中,在步骤 g) 的相分离中得到的含有水以及二胺和多胺的苯胺的全部或部分再回到步骤 a) 中。再循环的苯胺优选不经进一步处理使用在步骤 a) 的反应中。其余部分可以任选地用在方法步骤 b) 至 e) 中的一个步骤中。

[0081] 依据本发明的方法的特征在于,可以特别简单地控制在萃取处理其废水和冷凝物中产生的含苯胺的物流。另外,依据本发明方法生产的多胺的生色团含量较低,可以有利地转化为仅略微着色的异氰酸酯或浅色的聚氨酯产品。多胺的光气化反应,以及产生的多异氰酸酯的分离和多异氰酸酯转化为聚氨酯产物的反应可以通过已知的工业方法来进行。

[0082] 依据本发明的方法的新颖性和主要特点是在苯胺与甲醛的反应中,使用的苯胺共含有小于 0.5 重量%、优选 0.0001-0.4 重量%、更优选 0.0001-0.3 重量%、最优选 0.0001-0.25 重量% (以使用的苯胺的总重量为基准计) 的一种或多种含有至少一个羰基的化合物或一种或多种通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物。由于所用的苯胺中含羰基的杂质和这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物的含量较低,改善了二苯基甲烷系列的二胺和多胺以及由其制备的二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯以及聚氨酯的色值。

[0083] 依据本发明的方法优选以这样的方式进行:在对经过中和的含有 MDA 的反应混合物进行相分离后用苯胺进行萃取,其中只是用苯胺对水相进行萃取,步骤 e) 中蒸馏除去苯胺中得到的含苯胺的冷凝物主要用作步骤 g) 的萃取剂。这是因为步骤 g) 中的相分离与用苯胺含量较高的冷凝物(有机相)中含有的苯胺对水相进行的萃取步骤几乎同时进行。在依据本发明的方法中,不用苯胺对仍然含有两个相的反应混合物或相分离后得到的有机相进行萃取。与现有技术相反,通过分离废水和使用冷凝物而不需要使用和处理额外的疏水溶剂,只需要极少量(如果需要使用的话)新鲜苯胺来处理废水。

[0084] 二异氰酸酯和多异氰酸酯的着色可以通过可见紫外区域内 430 和 520 纳米处的两个吸收峰来表征。根据适当的经验,由这些数值可以预知由二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯生产的聚氨酯产物的着色情况。430 纳米处的值对应于棕黄色着色,520 纳米处的值对应于灰色着色。二异氰酸酯和多异氰酸酯的低吸收值对应于由这些二苯基甲烷系列的二异氰酸酯和多异氰酸酯生产的聚氨酯产物的颜色较淡或较浅。

[0085] 通过参考以下实施例更详细地描述依据本发明的方法。

[0086] 实施例

[0087] 生产 MDA 的一般步骤:

[0088] 原料:

[0089] • 苯胺

[0090] • 甲醛,32 重量%的水溶液(也称为福尔马林)

[0091] • 30 重量%的盐酸水溶液

[0092] • 50 重量%的氢氧化钠溶液

[0093] • 蒸馏水

[0094] 一般过程:

[0095] 在 80°C 搅拌的同时,在 20 分钟内将 134 克 32 重量%的甲醛水溶液滴加到 279 克纯苯胺(即不含可测量含量的含有至少一个羰基的化合物或由这些含有至少一个羰基的

化合物与苯胺反应形成的化合物)中,任选地向其中加入环己醇、环己酮或 N- 苯基环己基亚胺(见表 1)。在加料后,在 80℃再搅拌 5 分钟,并进行相分离。然后在 35℃,在 30 分钟内,在搅拌的同时向有机相即缩醛胺(aminal)中加入 91 克 30 重量%的盐酸水溶液。在 35℃搅拌 30 分钟后,将反应混合物加热到 60℃,在 60℃继续搅拌 30 分钟。然后,将反应混合物加热到 104℃。然后,将反应混合物在该温度继续搅拌 10 小时,完成反应。

[0096] 在 95-100℃范围内的温度下,在搅拌的同时,将 72 克 50 重量%的氢氧化钠溶液和 100 克水加入到在搅拌釜反应器中的上述制备的酸性反应混合物中。形成的两相混合物在 95-100℃再搅拌约 15 分钟。在分离除去水相后,用 300 毫升沸腾的蒸馏水洗涤有机相两次,具体做法是加水后,在搅拌的同时加热到回流保持 5 分钟,然后分离除去水相。

[0097] 在第二次洗涤后,将有机相转移到蒸馏设备中。在水喷真空(约 20 毫巴)中蒸馏除去水和苯胺。当底部温度达到约 280℃时,停止蒸馏,开始进行双核 MDA 蒸馏。冷却底部物料(产物),在用氮气对蒸馏设备通气后,将底部产物转移到储存容器中,在氮气下储存。MDA 中 2- 环 MDA(即 MMDA,4,4'-MDA、2,4'-MDA 和 2,2'-MDA)的含量约为 63%。

[0098] 光气化的一般步骤:

[0099] 原料:

[0100] • 依据上述一般步骤由苯胺与甲醛的酸催化缩合得到的 MDA

[0101] • 无水氯苯

[0102] • 光气

[0103] 将依据上述方法制备的 50 克 MDA 溶解在 255 毫升氯苯中,加热到 55℃,在 10 秒内,在剧烈搅拌下倒入 105 克 0℃的光气的氯苯(310 毫升)溶液中。将悬浮液通过光气,从而在 45 分钟内加热到 100℃,然后加热到回流温度保持 10 分钟。在此温度再保持 10 分钟后,在减压下蒸馏除去溶剂,下降到底部温度 100℃。然后,在蒸馏设备中,在 4-6 毫巴的压力下通过热空气吹风机加热粗制异氰酸酯,直到第一产物开始蒸馏,然后在 5-10 分钟内冷却到室温。将 1.0 克这样得到的异氰酸酯溶解在氯苯中,用氯苯稀释到 50 毫升。在 430 纳米和 520 纳米的两个波长确定这样得到的溶液的吸收。使用 Dr. Lange LICO 300 光度计作为测量仪器。结果总结在表 1 中。

[0104] 表 1

[0105]

	加料		E 430	E 520
		[重量%]		
标准	-	-	0.154	0.024
对比例	环己醇	0.5	0.134	0.021
实施例 1	环己酮	0.05	0.189	0.034
实施例 2	环己酮	0.1	0.221	0.042
实施例 3	环己酮	0.5	1.016	0.047

实施例 4	环己酮	1.0	1.676	0.074
实施例 5	环己酮	2.0	2.624	0.135
实施例 6	N- 苯基环己基亚胺	0.05	0.172	0.028
实施例 7	N- 苯基环己基亚胺	0.5	0.629	0.026
实施例 8	N- 苯基环己基亚胺	1.0	1.106	0.042
实施例 9	N- 苯基环己基亚胺	2.0	1.947	0.083

[0106] 结果：

[0107] 标准和依据本发明的实施例 1、2 和 6 与不代表本发明的其它实施例（即实施例 3-5 和 7-9）的比较显示在较高的浓度下，环己酮和由环己酮与苯胺反应形成的 N- 苯基环己基亚胺是高着色化合物。通过在 430 和 520 纳米明显增加的吸收值可以证实这一点。同时，对比例（对比例 1）与相应标准的比较显示尽管环己醇的结构与环己酮非常类似，但是环己醇实际上没有变色效应。为此，含有至少一个羰基的化合物或通过这些含有至少一个羰基的化合物与苯胺反应形成的化合物，例如环己酮和由环己酮与苯胺反应形成的 N- 苯基环己基亚胺对产物的颜色具有明显的负面效应，这一发现是非常出乎意料的。

[0108] 虽然在前文中为了说明起见对本发明进行了详细的描述，但应理解，这些详细描述仅仅是为了说明，在不偏离本发明的精神和范围的情况下本领域技术人员可对其进行修改，本发明仅由权利要求书限定。