

發明專利說明書

200738597

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96101521

※申請日期：96.1.16

※IPC 分類：C07C 163/10 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 165/14 (2006.01)

製造淺色異氰酸酯之方法

A PROCESS FOR THE PRODUCTION OF LIGHT-COLORED
ISOCYANATES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾博士/ DR. PERCHENEK, NILS

2. 柯麥克博士/ DR. KLIMIUK-JAPADITA, MEIKE

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 4 人)

1. 魏史芬/ WERSHOFEN, STEFAN

2. 哈德登/ HAGEN, TORSTEN

3. 史克汀/ STEFFENS, CHRISTIAN

4. 布傑瑞/ BOLTON, JEFFREY

國 籍：(中文/英文)

1.-3. 皆為德國/ GERMANY

4. 美國/ U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 1 月 17 日；10 2006 002 157.6

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及一種通過一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣反應來生產淺色異氰酸酯的方法，其中使用的光氣含有小於 100ppm 的單質形式或化合形式的硫。

【先前技術】

根據現有技術，異氰酸酯和異氰酸酯混合物是通過相應胺的光氯化反應來生產的。例如，對於聚胺酯泡沫材料，使用的是二苯基甲烷系列的二官能或多官能芳族異氰酸酯(MDI)。作為生產方法的結果，在光氯化反應和隨後的處理步驟(除去溶劑；除去單體 MDI)後，通常得到深色產物，然後得到具有淡黃色變色效果的聚胺酯泡沫材料或其他也變色的聚胺酯(PUR)材料。這是不希望有的，因為這種著色效果對整體的視覺印象造成不良影響，並且使輕微的不均勻性變得明顯，例如，得到的泡沫材料中出現條紋。因此，淺色異氰酸酯或含有量減少的著色組分的異氰酸酯優選作為原料。

因此，人們一直在嘗試得到淺色異氰酸酯，特別是二苯基甲烷系列(MDI)的二異氰酸酯和多異氰酸酯。許多使 MDI 顏色變淺的經驗方法是已知的。但是，至今對有問題的著色物質的性質的闡述還是不夠的。

目前已知的方法可以分為四組：

1. 其中用作起始材料的二苯基甲烷系列的二胺和多胺

(MDA)已經過處理和/或純化的方法：

EP-A0546398 描述了生產 MDI 的方法，其中用作起始材料的 MDA 在光氯化反應前先被酸化。

EP-A0446781 涉及生產 MDI 的方法，其中首先用氫氣處理 MDA，然後進行光氯化反應，得到顏色較淺的 MDI。

上述方法只是稍微改善了顏色，因為根據經驗已經發現 MDI 中的著色物質不僅由 MDA 生產中的某些副產物組成，而且來自在光氯化反應過程中的副反應中形成的顏色前體。

2. 光氯化方法中的工藝處理溶液：

US-A5364958 涉及一種生產異氰酸酯的方法，其中，在光氯化反應後，在低溫下完全除去光氣，然後在升高的溫度下用 HCl 氣體處理異氰酸酯。

DE-A-19817691 描述了一種通過按照光氯化反應中規定的參數來生產氯化副產物含量減少且碘色值降低的 MDI 的方法。特別是需要反應步驟中按照特定的光氣/HCl 比例。該方法的缺點在於改變光氯化反應中的參數很困難，結果光氯化反應的品質非常敏感。另外，光氯化反應中的參數缺少靈活性使光氯化反應實際上很難進行，工程上需要作很大努力。

依據 EP-B1187808，另一種改善異氰酸酯顏色的方法是使用溴和/或碘含量低的光氣。

儘管上述類型的方法試圖在合適的時候除去導致變色的組分，但是因為它們的技術要求高，以及根據它們的

顏色變淺的效果，假定由於化學反應不完全，顏色前體只發生輕微降解，它們不是充分有效的。

3. 在光氯化反應後和例如通過蒸餾進行處理前，向異氰酸酯粗產物中加入使顏色變淺的添加劑：

5 EP-A0581100 涉及一種生產異氰酸酯的方法，其中在光氯化反應後和除去溶劑前加入化學還原劑，根據該文獻也得到淺色產物。

● 依據 US-A4465639，向光氯化反應後得到的粗產物中加入水，以使它的顏色變淺。EP-A538500、EP-A0445602
10 和 EP-A0467125 描述了為了同樣的目的，在光氯化反應後加入羧酸、鏈烷醇或聚醚多元醇。

 儘管上述使顏色變淺的方法是有效的，但是它們的缺點在於，添加劑不僅使顏色變淺，而且還與作為產物得到的異氰酸酯發生了反應，結果一般例如不利地減少了異氰酸酯含量。另外，還存在在 MDI 中形成不良副產物的風險。
15 ●

4. 終產物的後處理：

 EP-A0133538 描述了通過萃取對異氰酸酯進行純化，得到淺色 MDI 部分。

20 EP-A0561225 涉及生產異氰酸酯或異氰酸酯混合物的方法，根據該文獻，所生產的異氰酸酯或異氰酸酯混合物不含有著色組分，在相應胺的光氯化反應後，在 1-150 巴的壓力和 100-180°C 的溫度下對所述異氰酸酯進行氫處理。依據該文獻中所述的實施例，異氰酸酯終產物就這樣

進行氫化，或者作為它們在合適溶劑中的溶液進行氫化。

這些在較高溫度完全除去溶劑後對異氰酸酯終產物進行改善顏色的後處理同樣也不是非常有效的，因為在處理過程中(特別是在蒸餾溶劑和任選的單體 MDI(二異氰酸酯)的過程中)存在的高溫早已導致形成穩定的著色物質，該物質只能以非常困難的方式發生化學降解。

【發明內容】

本發明提供一種生產不含有著色組分或只含量少量著色組分的淺色異氰酸酯的簡單且經濟的方法。本發明方法不需要上述處理步驟，還得到適用於生產聚胺酯或其前體(例如，預聚物)的淺色異氰酸酯。

令人驚奇的是，這類依據本發明的淺色異氰酸酯可通過在生產異氰酸酯中使用含有小於約 100ppm、優選小於約 60ppm、更優選小於約 20ppm 的單質形式或化合形式的硫的光氣來生產。範圍表述“小於約 100ppm 的硫”指以使用的光氣的重量為基準計，所用光氣中含有小於約 100ppm 的硫。

【實施方式】

為了說明而非限制性的目的，將對本發明進行描述。除了在操作實施例中或另有說明，說明書中所有表示數量、百分數等的數字應理解為在所有情況下都用詞“約”修飾。

本發明提供一種通過一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣反應來生產異氰酸酯的改進方法，改進之處涉及含有小於 100ppm、優選小於 60ppm、更優選小於 20ppm 的單質形式或化合形式的硫的光氣。

5 單質形式的硫是以只含有硫的分子形式存在的硫。化合形式的硫應理解為除硫外還含有其他不同於硫的原子的化合物或分子，例如硫化氫。

● 本發明範圍內使用的光氣含有小於 100ppm、優選小於 60ppm、更優選小於 20ppm 的單質硫形式或含硫化合物形式的硫。

10 依據本發明的方法得到不經過任何額外處理步驟就可用於生產胺基甲酸酯化合物如聚胺酯或其前體(例如預聚物)且不顯示任何著色或只略微著色的異氰酸酯。

15 令人驚奇的是，依據本發明的方法得到淺色異氰酸酯，因為至今還不知道，光氣中即使極少的痕量的單質形式或化合形式的硫都足以對由此生產的異氰酸酯的產物顏色造成不利影響。

● 用於生產異氰酸酯的光氣優選含有一定量的單質形式或化合形式的硫。光氣中含有的硫基本上來自用於生產光氣的一氧化碳(CO)，所述一氧化碳根據其來源含有一定比例

20 的硫。含有的硫還主要來自用於生產 CO 的原料中含有的硫。

 用於本發明方法的硫含量低的光氣可通過本領域技術人員已知的各種方法來生產。一種保證光氣中低硫含量

的方法是，例如，在光氣生產中使用已經具有相應的低硫含量的原料化合物。具體地，在此使用具有相應低硫含量的 CO 是合適的。生產具有低硫含量的 CO 的方法對本領域技術人員來說是已知的。

5 因此，例如，可以使用通過煤氣化、蒸汽轉化、CO₂ 轉化、烴部分氧化或其他方法得到的 CO。還可以通過從含 CO 的氣體混合物中分離得到 CO。例如，在 *Chemische Technik*(編輯：Dittmeyer, Keim, Kreysa, Oberholz)，第 5 版，第 4 卷，第 981-1007 頁中描述了這類生產或製得
10 CO 的方法。

原則上，可以使用本發明範圍內的任何符合上述規定的 CO，即含有小於 100ppm、優選小於 60ppm、更優選小於 20ppm 的硫。

15 要達到 CO 中所需的低硫含量，因為使用實際上不含硫或硫含量足夠低的原料來生產或製得 CO。如何做到使用用於生產或製得 CO 的原料不含硫或具有足夠低的硫含量是不重要的。

20 另一種達到 CO 中所需的低硫含量的方法是從要使用的 CO 中除去以單質或化合形式存在的硫。文獻中描述了一種用於此目的的方法。依據 US-A1-2005/0025693，作為例子可以提及的是通過使含 CO 的氣流與被金屬氧化物浸漬的活性碳接觸來除去含硫雜質，諸如 H₂S。另一種可能的方法是例如依據 DE-A1-10301434，使無機和有機硫化物通過以下方式發生轉化：在水蒸氣存在下、在較高溫

度下與氧化鋁接觸，並使得到的氣體混合物在水蒸氣和指定量的氧氣存在下通過含有氫氧化鐵的材料。DE-A1-10301434 還敘述了除去 CO 中含硫雜質的其他方法。

5 然後可將按照此方式得到的基本不含硫 CO 轉化為本發明範圍內的光氣，已知的方法描述在例如 *Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie*，第三版，第 13 卷，第 494-500 頁。

10 另一種得到單質硫或化合硫含量低的光氣的方法是除去光氣中的單質硫或化合硫。而且，原則上可以使用所有常規分離方法，例如蒸餾、吸附等。最終，對於依據本發明的方法來說，需要單質硫或化合硫濃度符合上述上限。

15 依據本發明方法進行的異氰酸酯生產是通過使一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣(優選與過量光氣)反應來進行。原則上，可以使用本領域技術人員已知的所有方法，其中伯胺或兩種或多種伯胺的混合物與光氣反應，形成一個或多個異氰酸酯基。

20 在依據本發明方法的一個優選實施方式中，一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣的反應在一種溶劑或兩種或多種溶劑的混合物中進行。

適用於生產異氰酸酯的所有溶劑可用作所述溶劑。這些溶劑優選是惰性的芳族、脂族或脂環族烴或其鹵代衍生物。這些溶劑的例子是芳族化合物，諸如一氯苯或二氯苯

如鄰二氯苯、甲苯、二甲苯、萘衍生物如萘滿(tetralin)或萘烷(decalin)；具有約 5 到約 12 個碳原子的烷烴，諸如己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷；環烷烴，諸如環己烷；惰性酯和惰性醚，諸如乙酸乙酯或乙酸丁酯、四氫呋喃、二噁烷或二苯醚。

原則上，合適的胺是能夠適合與光氣反應形成異氰酸酯的所有伯胺。原則上，所有直鏈或支鏈、飽和或不飽和、脂族或脂環族或芳族一元、二元或多元伯胺都是合適的，前提是它們可以與光氣反應形成異氰酸酯。合適的胺的例子是 1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺和相應的此系列的高級同系物、異佛爾酮二胺(IPDA)、二胺基二環己基甲烷、環己二胺、環己胺、苯胺、苯二胺、對甲苯胺、萘二胺和具體的 1,5-萘二胺、甲苯二胺和具體的 2,4-或 2,6-甲苯二胺或它們的混合物、二苯基甲烷系列的二胺和多胺和具體的 4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯基甲烷二胺或它們的混合物、以及上述胺和多胺的高分子量異構體、低聚物或聚合物衍生物。在本發明的一個優選實施方式中，使用的胺是一種二苯基甲烷系列的胺或二苯基甲烷的二胺和/或多胺的混合物。

在進行了本發明的方法後，上述化合物的形式為相應的異氰酸酯，例如，1,6-己二異氰酸酯、異佛爾酮二異氰酸酯、二環己基甲烷二異氰酸酯、環己基異氰酸酯、環己二異氰酸酯、苯基異氰酸酯、苯二異氰酸酯、4-甲基異氰酸酯、萘二異氰酸酯和具體的 1,5-萘二異氰酸酯、甲苯

二異氰酸酯和具體的 2,4-或 2,6-甲 苯二異氰酸酯或它們相應的混合物、二苯基甲烷系列的二異氰酸酯或多異氰酸酯和具體的二苯基甲烷 4,4'-、2,4'-或 2,2'-二異氰酸酯或它們中的兩種或多種的混合物、以及上述異氰酸酯的高分子量低聚物或聚合物衍生物、或上述兩種或多種異氰酸酯或異氰酸酯混合物的混合物。

在本發明的優選實施方式中，使用的胺是伯二苯基甲烷二胺(MDA)異構體或它們的低聚物或聚合物衍生物，即二苯基甲烷系列的二胺和多胺。二苯基甲烷二胺、其低聚物或聚合物通過例如苯胺與甲醛縮合來製得。這類低聚胺或聚胺或它們的混合物也可以用於本發明的優選實施方式中。

硫含量低或者甚至不含硫的光氣與上述胺或這些胺中的兩種或多種的混合物根據本發明的方法進行的反應可以一步或多步連續或間歇進行。如果進行單一步驟的反應，該反應優選在 60-200°C、更優選在 130-180°C 進行。

在本發明的另一個實施方式中，例如，反應可以兩步進行。在此情況中，在第一步中，光氣與一種胺或兩種或多種胺的混合物的反應優選在 0-130°C、更優選在 20-110°C、最優選在 40-70°C 的溫度進行，胺與光氣之間的反應優選進行 1 分鐘至 2 小時。然後，在第二步中，優選在 1 分鐘至 5 小時、特別優選在 1 分鐘至 3 小時內優選將溫度升高到 60-190°C、更優選 70-170°C。

在本發明的一個實施方式中，反應分兩步進行。

在該反應中，優選施加較高的絕對壓力，該絕對壓力為等於或小於 100 巴，優選為 1 巴至 50 巴，更優選為 2 巴至 25 巴，最優選為 3 巴至 12 巴。但是，反應也可以在不過壓的情況下進行。

5 在本發明的另一個實施方式中，反應在環境壓力(即通常約為 1 巴的絕對壓力)下進行。在另一個實施方式中，反應還可以在低於環境壓力的壓力下進行。

● 優選在反應後，在 50-200°C 的優選溫度下除去過量的光氣。優選在減壓下除去殘留的痕量溶劑。絕對壓力優選為等於或小於 500 毫巴，更優選為小於 100 毫巴。一般來說，按照各組分的沸點順序分離除去各組分；也可以在單獨的工藝步驟中分離除去各組分的混合物。

實施例

15 通過以下實施例進一步說明本發明，但本發明不受限於這些實施例。

● 一般製備說明：

起始材料：

- MDA，通過苯胺與甲醛發生酸催化縮合製得，主要由 4,4'-MDA、2,4'-MDA、2,2'-MDA(2-環 MDA)和高級同系物和異構體組成；2-環 MDA 的含量為 61.0 重量%
- 無水氯苯
- 光氣

20 將 50 克 MDA 溶解在 255 毫升氯苯中，加熱到 55°C，

在劇烈攪拌下將其加入到溫度控制在 0℃ 的 105 克光氣在 310 毫升氯苯中的溶液中。從下表中可以得知所用光氣的硫含量。將懸浮液在 45 分鐘內加熱到 100℃，同時通過光氣，在回流溫度加熱 10 分鐘。在此溫度繼續保持 10 分鐘後，在減壓下將溶劑蒸出到 100℃ 的池中。使用熱空氣吹風機在 4-6 毫巴的壓力下在蒸餾設備中加熱粗製異氰酸酯，直到第一產物轉變發生，在 5 至 10 分鐘內冷卻到室溫。將 1.0 克這樣得到的異氰酸酯溶解在氯苯中，用氯苯稀釋到 50 毫升。在 430 奈米和 520 奈米兩個波長測量這樣得到的溶液的消光。Dr.Lange LICO 300 光度計用作測量儀器。結果總結在下表中。

實施例 1 至 4 與對比例 1 和 2 的比較表明使用低硫含量的光氣可以得到低色值的異氰酸酯。

	S(ppm)	E，在 430 奈米	E，在 520 奈米
實施例 1	0	0.100	0.008
實施例 2	20	0.105	0.016
實施例 3	60	0.116	0.024
實施例 4	80	0.130	0.030
對比例 1	250	0.162	0.060
對比例 2	500	0.241	0.121

雖然在前文中為了說明起見對本發明進行了詳細的描述，但應理解，這些詳細描寫僅僅是為了說明，在不偏離本發明的精神和範圍的情況下本領域技術人員可對其進行修改，本發明僅由權利要求書限定。

五、中文發明摘要：

本發明涉及一種通過一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣反應來生產異氰酸酯的改進方法，改進之處涉及所含單質形式或化合形式的硫小於約 100ppm 的光氣。本發明方法產生
5 適用於生產聚胺酯或它們的前體(例如，預聚物)而不需要至今採用的處理方法的淺色異氰酸酯。

10

六、英文發明摘要：

The invention relates to an improved process for the production of isocyanates by the reaction of an amine or a mixture of two or more amines with phosgene, the improvement
15 involving the phosgene containing less than about 100 ppm of sulfur in elemental or bound form. The inventive process yields light-colored isocyanates that are suitable for the production of polyurethanes or their precursors (e.g. prepolymers) without the treatment processes heretofore required.

20

十、申請專利範圍：

1. 一種通過使一種胺或兩種或多種胺的混合物與光氣反應來生產異氰酸酯的改進方法，其改進之處包括：引入所含單質形式或化合形式的硫小於約 100ppm 的光氣。
- 5 2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述光氣含有小於約 60ppm 的單質形式或化合形式的硫。
3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述光氣含有小於約 20ppm 的單質形式或化合形式的硫。
- 10 4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述反應在溶劑中進行。
5. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述胺是二苯基甲烷系列的二胺和多胺。
6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述胺是甲苯二胺。
- 15 7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中所述胺是己二胺或異佛爾酮二胺或二胺基二環己基甲烷。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

5



10

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

