

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07C263/10
C07C265/00

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95121428.4

[45]授权公告日 2000 年 8 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1055080C

[22]申请日 1995.12.8 [24]颁证日 2000.3.17 [21]申请号 95121428.4 [30]优先权 [32]1994.12.8 [33]DE [31]P4443642.4 [73]专利权人 拜尔公司 地址 德国莱沃库森 [72]发明人 R·班魁兹 H·格鲍尔 C·柯尼布 E·瓦尔道 [56]参考文献 CN1034536 1989. 8. 9 C07C119/042 审查员 朱宝华	[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 代理人 王景朝 权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页
---	---

[54]发明名称 制备有机异氰酸酯的连续方法

[57]摘要

由有机伯胺与碳酰氯在惰性有机溶剂存在下反应连续制备有机异氰酸酯,反应混合物通过泡罩塔在 60—100℃温度下进行循环,循环的胺反应产物的量与提供的胺的量的比值为 100:1—5:1。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

- 1.一种连续制备有机异氰酸酯的方法，包括使至少一种有机伯胺与
碳酰氯在惰性有机溶剂存在下反应，其中改进之处在于反应混合物通过
5 泡罩塔在 60-100℃ 温度下进行循环，循环的胺反应产物的量与提供的
胺的量的比值为 100:1-5:1。
- 2.权利要求 1 所述的方法，其中的反应在一个环路反应器中进行，
所述泡罩塔装置在反应器的里面或外面。
- 3.权利要求 1 所述的方法，其中存在于反应混合物中的胺盐酸盐与
10 碳酰氯在一个另外的处理步骤中进行反应，反应温度低于氨甲酰氯完全
分解时的温度。
- 4.权利要求 1 所述的方法，其中所述的有机伯胺以在有机溶剂中的
10-50% 重量的溶液形式存在。
- 5.权利要求 4 的所述的方法，其中所述胺溶液通过一个喷嘴以 5-50 米/
15 秒的喷射速度注入反应混合物，所述喷嘴安装方式应能使得胺溶液的流
动方向与循环的反应混合物的流动方向相同。

说明书

制备有机异氰酸酯的连续方法

本发明涉及由有机伯胺与碳酰氯在有机溶剂中、于 60 - 100 °C 温度下反应制备有机异氰酸酯的连续方法，其中反应混合物通过泡罩塔进行循环。

通过使有机伯胺与碳酰氯在有机溶剂中反应连续制备有机异氰酸酯的方法已在多处介绍过，并已大规模进行生产（例如，参见 Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4th Edition, Volume 13; Kunststoffhandbuch, Volume 7 (Polyurethane), 3rd revised Edition, Carl Hanser Verlag, Munich, Vienna, page 76 (1993). 在大多数情况下，反应过程分为两个温度段，即冷和热光气化作用。在第一步中，胺和碳酰氯在低温下发生快速放热反应，生成氯甲酰氯和胺的盐酸盐的混合物。该反应混合物然后在升高的温度下发生“完全光气化作用”，直至停止逸出气体。在此方法中，通过使用大大过量碳酰氯，通过用大量有机溶剂稀释共反应物，并且通过两阶段式反应程序（冷和热光气化作用），得到满意的收率。

这一方法的缺点是由于回收和纯化溶剂和过量的碳酰氯需要消耗较多的能量。因此，有很多旨在改进该光气化过程的尝试。

于是，在专利文献中叙述了一系列的方法，其目的是通过用循环装置和/或动态或静态的混合器以保证一起反应的原料组份即伯胺和碳酰氯能非常有效地彻底混合。通过这一装置，有可能在较高浓度水平（较少溶剂）、碳酰氯过量程度较低情况下操作，并且得到同样的收率。例如，German Offenlegungsschrift 2,212,181 中叙述了一个实现

了紧密混合的方法，其措施是把液体反应混合物与气态反应产物一起于一循环管路中同向泵经一个填充塔，所用泵速应能使得在填充塔中形成具有湍动性质的所谓不稳流动。German Offenlegungsschrift 2,624,285 中叙述了一种方法，使反应混合物和液体碳酰氯在一个循环管路中一起泵经一个喷嘴，并且以适当方式将胺溶液送入这个喷嘴，使能形成具有高能量分散密度的反应和混合区。另一个循环方式记载于 German Offenlegungsschrift 3,212,510 中。在该专利中，操作过程中采用适当的压力和温度，使得在第一反应阶段中生成的氯甲酰氯有 30 - 70 % 分解为异氰酸酯，于是形成一种低粘度混合物，它可以高流速泵出，在 US 专利 3,781,320 中叙述了一种由伯胺和碳酰氯制备有机异氰酸酯的循环装置，其中采用了一个具有较高剪切作用的混合单元。

在一个循环装置中使胺进行光气化作用的方法记载于德国专利 1,037,444 中。其中，共反应物在压力下和在高于氯甲酰氯分解温度的温度下发生混合。因为氯化氢和过量碳酰氯的分离在低压下发生，使用了具有适当输送压头的泵。然而，某些使用循环装置的前述已知方法有其缺点，即在其操作温度下，在第一反应阶段生成的氯甲酰氯在很大程度上部分或全部分解成异氰酸酯和氯化氢，并且游离异氰酸酯在胺进行反应过程中与碳酰氯的竞争很激烈，于是生成脲类。这些生成的脲类不再完全转化为异氰酸酯，而是导致副产物生成，于是降低异氰酸酯的产率和/或损害了产品质量。

在其它的光气化方法中，做过多种尝试，试图在单一通道中（即，无循环）通过动态或静态混合器达到所需加强和彻底混合。于是，German Offenlegungsschrift 2,153,268 叙述了伯胺和碳酰氯在有机溶剂中、在多级离心泵中进行的反应，German Offenlegungsschrift 3,121,036 叙述了在平滑喷嘴中进行的上述反应。

另一个途径是在压力下进行光气化作用，至少可以使所用碳酰氯过量程度降低。为了保证生产输出更为经济，所有通过伯胺光气化作用生产有机异氰酸酯的大规模生产工艺都在升高温度下操作。该方法中反应混合物中的碳酰氯的溶解度降低，以及由此引起活性碳酰氯过量程度降低。反应器压力增加与此相抵消。在这些方法中，除了为保证好的收率而必需的高稀释度没有减少这一事实之外，大规模生产的压力装置是非常昂贵的，并且由于碳酰氯的高毒性而出现麻烦。

在压力下进行光气化反应也有缺点，即，除了碳酰氯浓度外，根据亨利定律，HCl 浓度也增加，因此有利于胺盐酸盐生成。与反应速度相系的高碳酰氯浓度的优点全部或部分地被抵消，这是因为，在任何制备异氰酸酯的光气化方法中，胺盐酸盐与碳酰氯的反应都是决速的步骤。

所有前述在循环装置中使伯胺与碳酰氯反应的已知方法都还有另一个缺点，即循环过程需要用泵。

本发明方法涉及由伯胺与碳酰氯反应、以高收率制备有机异氰酸酯，其中，可以使用浓的胺溶液，碳酰氯的过量程度保持在低水平，能耗急剧减少，并且不需要用循环泵循环反应混合物。于是，本发明目的是以高收率制备有机异氰酸酯，同时避免了先前已知方法中的上述缺点。

本发明提供了由有机伯胺与碳酰氯在有机溶剂中反应连续制备有机异氰酸酯的方法，其中反应混合物通过泡罩塔在 60-100 °C 的温度下进行循环，并且循环的胺反应产物的量与提供的胺的量的比值为 100:1-5:1, 优选 80:1-10:1。

引入本发明方法中的有机伯胺可以是任何单官能或多官能的、脂族、环脂族或芳香族的胺。这类化合物的适宜的实例包括，例如，甲代苯二胺，二氨基二苯基甲烷，1,5-二氨基萘，氯代苯胺类，如 3，

4 - 二氯苯胺、三苯基甲烷三胺、苯胺及衍生物。具体地说，优先选用甲代苯二胺或二氨基二苯基甲烷。该胺类既可以纯异构体形式使用，也可以异构体混合物形式使用。

在本发明方法中，所用的胺以溶液形式加入反应混合物中。通常，有机伯胺以在有机溶剂中的 10 - 50 % 重量，优选 20 - 40 % 重量的溶液形式使用。

本方法中所用的惰性有机溶剂实际上可以是用于光气化方法的任何已知有机溶剂。特别适合的溶剂是氯苯和/或邻二氯苯。

当把胺溶液加到反应混合物中时，混合物基本上由有机溶剂、胺盐酸盐、氯甲酰氯、异氰酸酯和碳酰氯组成，通过喷嘴把胺溶液注入反应混合物中使胺与循环反应混合物以相同的流动方向进行流动。从喷嘴中释放出的胺的速度是 5 - 50 米/秒，优选 20 - 40 米/秒。

在本发明方法中，以气体形式或者以溶于上述惰性有机溶剂中形式将碳酰氯加入反应混合物都是可以的。本方法中加入的碳酰氯的量是 110 - 300 %，优选 150 - 250 %，此处以将胺转化为异氰酸酯所需的化学计量的碳酰氯的量为计算基准。

设计本发明的方法的方式是使反应混合物通过泡罩塔在容器中循环，它是由于胺与溶解在反应混合物中的碳酰氯反应后形成的氯化氢和过量的碳酰氯引起的。重要的一点是，循环的胺反应产物的量和供给的胺的量的比值是 100: 1 至 5: 1，优选 80: 1 至 10: 1 短语“循环的胺反应产物的量”是指所用的胺的反应产物（例如胺盐酸盐，氯甲酰氯，异氰酸酯）的总量。

为了操作时经济方面的原因，如果胺进行光气化反应而变成相应的异氰酸酯的过程不在一步中发生，而是在进一步处理阶段进行，是有好处的。在该进一步处理阶段，反应混合物中存在的胺盐酸盐与碳酰氯反应，并且该反应在低于氯甲酰氯完全分解所需温度下进行，生

成的氨甲酰氯然后在碳酰氯存在下分解，生成相应的异氰酸酯。

反应混合物在反应容器中停留的时间通常为大约 15 分钟至 4 小时。在上面刚刚叙述的处理方法中，如果如上所讨论的那样反应混合物中存在的胺盐酸盐在另外的处理阶段与碳酰氯进一步反应，那么在反应容器中的停留时间可以显著缩短。

本发明方法最好在环路反应器中进行，并且用安装在反应容器（反应塔）内部或外部的泡罩塔来提升气体。当然，本发明方法也可以在不同结构的反应器内进行。虽然在其它反应器结构中，必须注意保证反应混合物通过泡罩塔进行循环，并要保证维持循环反应混合物与提供的有机胺的量在限定的比值范围内。

本发明方法在稍低至稍高的压力下进行是有好处的。该方法通常在 0.5 巴至 5 巴、优选 1 巴至 3 巴压力范围内操作。

所得反应混合物的后处理工作是以常规方法进行的，例如，从反应混合物中除去过量碳酰氯，通过蒸馏回收有机溶剂，以及任选地重复蒸馏反应混合物以分离异氰酸酯。浓缩的、不含溶剂的粗产品可以经进一步加工直接形成聚氨酯。

按本发明方法得到的有机异氰酸酯的产率通常为理论产率的 90 - 99 %。

下述实施例进一步叙述本发明的细节。前述内容中公开的本发明无论从精神上、还是从范围上都不受这些实施例的限制。本领域专业人员将很容易理解，对于设置的下述程序中的操作条件进行变通而采用其它已知替代条件是可以的。除非另外注明，所有温度为摄氏度，所有百分数为重量百分数。

实施例

使用环路反应器，它由高 2 米、直径 50 毫米的塔组成，塔头直

径 80 毫米，用以分离气体，附有直径 15 毫米的外部循环管。该塔内有一个直径 15 毫米的第二反应管，该管整个高度范围都安装在塔的中央，引出到反应器塔头并到直径 40 毫米、高 0.5 米的薄膜蒸发器。反应器塔头另外配有废气管，它同样地向上引伸至所述薄膜蒸发器。向下，在塔底水平上，在 50 毫米长度范围内，循环管有一个 6 毫米的锥形体，一个 0.17 毫米开口向上的毛细管由下面插入该锥形体。在循环管锥体上端周围安排一个环形通道供气体进料之用。

循环管沿切线方向在顶部引入反应器塔头。该环路反应器（包括所述第二反应管）具有 5.4 升的可用体积。塔外包有隔热夹套，循环管外包有加热夹套。

当过程起动时，将已经加热到反应温度 80 °C 的、30 % 的碳酰氯的一氯苯溶液置于环路反应器中，起动时间至少要四倍于停留时间。薄膜蒸发器在 150 °C 的夹套温度下操作。碳酰氯气流以 1,800 克/小时速度流入气体物料。粘度为 88mPa.s 的二氨基二苯基甲烷（在混合物中，由苯胺和甲醛缩合而成）与三份重量的一氯苯混合，并通过活塞泵、以约 40 米/秒(m/s)喷射速度通过毛细管注入环路反应器。通过泡罩塔循环的反应混合物（它是由释放出的氯化氢气体和过量的碳酰氯在循环管中形成的）具有 180 千克/小时的质量流速。在此过程中，分离溶剂以后，每小时、每升可用反应器体积可以得到 208 克 4, 4' - 二异氰酸根合二苯基甲烷与其异构体和同系物的混合物，其粘度为 71mPa.s, NCO 含量为 32.1 % 重量 NCO。

虽然前面以说明解释为目的对本发明进行了详细叙述，但应当理解，这些细节仅仅以说明解释为目的，而本领域技术人员可以在不脱离本发明精神和范围的条件下，采取权利要求书限定范围之外的各种变通手段。