



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103596920 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201280027059. 9

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2012. 05. 29

C07C 263/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11168028. 6 2011. 05. 30 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 12. 02

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/059993 2012. 05. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/163894 DE 2012. 12. 06

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 T·马特科 M·克勒彻 R·鲍曼

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 张炳楠 钟守期

权利要求书2页 说明书10页

(54) 发明名称

制备多异氰酸酯的方法

(57) 摘要

本发明提供一种通过相应的有机多胺与碳酸衍生物和醇反应生成低分子量的单体聚氨酯并且使所述聚氨酯裂解而连续制备有机多异氰酸酯的多步骤方法,所述多异氰酸酯优选二异氰酸酯,更优选脂族或脂环族二异氰酸酯。本发明还提供了一种相应的制备方法,其中在特定的反应阶段移除所制备的多异氰酸酯和不可利用的残余物并且将可再利用的副产物和中间体再循环到之前的阶段。

1. 一种通过至少一种多胺与脲和至少一种仲胺反应形成相应的聚脲并且随后将所得聚脲裂解为相应的多异氰酸酯而制备多异氰酸酯的方法,所述方法包括通过在至少一个带有下游反应器的混合装置中将相应的有机多胺与脲和至少一种仲胺反应形成相应的聚脲并且裂解所述聚脲而连续制备有机异氰酸酯的多步骤方法,所述方法包括以下步骤:

a) 任选在至少一种溶剂的存在下,在至少一种催化剂的存在下或优选在不存在催化剂的情况下将至少一种有机多胺与脲混合在一起,并且与至少一种仲胺混合在一起,

b) 使由 a) 得到的混合物在至少一个随后的停留反应器,或两个或更多个停留反应器中反应,

c) 在步骤 b) 的反应同时或之后移除所得的氨,

d) 从来自 b) 的排出物中移除过量的仲胺和其他沸点低于聚脲的副产物,

f) 在一个连续的裂解装置中,将聚脲裂解成相应的异氰酸酯和仲胺,得到至少一种含异氰酸酯的料流和至少一种含仲胺的料流,

g) 通过以下步骤纯化由裂解步骤 f) 得到的含异氰酸酯的料流

-g1) 如果之前使用溶剂,则移除溶剂,

-g2a) 对于可蒸馏的异氰酸酯,对它们进行蒸馏纯化,或

-g2b) 对于无法蒸馏的异氰酸酯,通过非蒸馏手段对它们进行任选的纯化,

和

i) 纯化由裂解步骤 f) 得到的含仲胺的料流,并且任选将其再循环。

2. 前述权利要求任一项的方法,其中多胺是二胺。

3. 前述权利要求之一的方法,其中多胺选自丁烷-1,4-二胺、戊烷-1,5-二胺、2-乙基丁烷-1,4-二胺、辛烷-1,8-二胺、癸烷-1,10-二胺、十二烷-1,12-二胺、环己烷-1,4-二胺、2-甲基环己烷-1,3-二胺、4-甲基环己烷-1,3-二胺、1,3-和1,4-二氨基甲基环己烷、4,4'-或2,4'-二(异氰酰基环己基)甲烷、己烷-1,6-二胺和3-氨基甲基-3,5,5-三甲基环己胺。

4. 权利要求1的方法,其中多胺选自2,4-和2,6-甲苯二胺,4,4'-、2,4'-和2,2'-二氨基二苯基甲烷及其异构体混合物,以及可由甲醛和苯胺缩聚得到的二苯甲烷类的多胺混合物。

5. 前述权利要求任一项的方法,其中仲胺符合下式



其中 R^1 和 R^2 可彼此独立地表示含1至20个碳原子的烷基,含3至12个碳原子的环烷基,含6至14个碳原子的芳基,或具有含6至14个碳原子的芳基和含1至6个碳原子的烷基的芳烷基,或基团 R^1 和 R^2 一起可形成环,所述环包括氮原子在内是5至12元环,所述基团还可含有醚基。

6. 前述权利要求任一项的方法,其中仲胺选自二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二己胺、二辛胺、乙基甲基胺、异丙基甲基胺、正丁基甲基胺、叔丁基甲基胺、异丙基乙基胺、正丁基乙基胺、叔丁基乙基胺、吗啉、哌啶和吡咯烷。

7. 权利要求1的方法,其中步骤a)和b)在共有的装置中进行。

8. 权利要求1的方法,其中在50-300°C的温度下、在0.1至30巴的压力下将多胺、脲和仲胺以1:2-20:5-40混合并反应。

9. 前述权利要求任一项的方法,其中步骤 f) 在有机或无机布朗斯台德酸的存在下进行。

10. 前述权利要求任一项的方法,其中步骤 f) 在选自下列的溶剂的存在下进行:己烷、苯、硝基苯、苯甲醚、氯苯、氯甲苯、邻二氯苯、三氯苯、间苯二甲酸二乙酯(DEIP)、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲苯、氯萘、十氢萘和甲苯。

11. 前述权利要求任一项的方法,其中步骤 i) 中的仲胺通过碱游离。

12. 权利要求 11 的方法,其中将在步骤 c) 中游离的氨至少部分用作步骤 i) 中的碱。

13. 前述权利要求任一项的方法,其中在步骤 i) 中仲胺通过热分离而从与酸形成的盐中游离出来。

14. 前述权利要求任一项的方法,其中在混合泵或喷嘴混合装置中在至少一种气态酸的存在下进行步骤 f) 中的裂解。

制备多异氰酸酯的方法

[0001] 本发明提供一种通过相应的有机多胺与脲和仲胺反应生成低分子量的单体聚脲并且裂解所述聚脲而连续制备有机多异氰酸酯的多步骤方法,所述多异氰酸酯优选二异氰酸酯,更优选芳族、脂族或脂环族二异氰酸酯。本发明还提供了一种相关的制备方法,其中在特定的反应阶段移除所制备的多异氰酸酯和不可利用的残余物并且将可再利用的副产物和中间体循环到初始阶段。

[0002] 例如,制备有机多异氰酸酯(例如芳族、脂族或脂环族多异氰酸酯)的工业生产方法是基于将相应的有机多胺光气化以形成聚氨基甲酰氯以及将这些氯化物裂解以形成多异氰酸酯和氯化氢。除使用光气所带来的严重的环境、处理和安全问题之外,这些方法还存在其它严重的缺点。例如,脂族或脂环族多异氰酸酯仅以非常普通的时空产率制备得到,这是由于起始的多胺相对高的碱性。另一个缺点是形成了不想要的副产物,所述副产物即使以微量存在也会导致例如多异氰酸酯严重变色。例如,制备六亚甲基 1,6-二异氰酸酯(HDI)产生了大量副产物,其中最重要的 6-氯己基异氰酸酯具有该缺点,并且还需要相当大的蒸馏成本将其从 HDI 中移除。

[0003] 该方法存在的问题特别是氯经由光气和氨基甲酰氯以高转化率转化为氯化氢、光气的毒性和反应混合物的腐蚀性,通常采用的溶剂的不稳定性和含卤素残余物的形成。

[0004] 尽管脂(环)族以及特别是芳族单氨基甲酸酯和二氨基甲酸酯裂解形成相应的异氰酸酯和醇早已为人所知,并且可以在高温下在气相中进行或在相对低的温度下在液相中进行,但是不希望副反应,特别是反应混合物在反应器和后处理装置中趋于形成涂层、树脂状沉积物和堵塞物是特别顽固地损失操作经济性的因素。

[0005] 因此,近数十年来,已经进行了许多尝试,旨在通过更简单和改进的方法消除所述方法的这些缺陷。例如,根据 EP18588A1 或 EP28338A2,为了制备脂族和/或脂环族二氨基甲酸酯和/或聚氨酯,起始脂族和/或脂环族二胺和/或多胺与 0-烷基氨基甲酰基酯在醇的存在下在 160 至 300°C 的温度下反应,既可使用催化剂也可不使用催化剂。将所得的二氨基甲酸酯和/或聚氨酯转化成相应的异氰酸酯。可以移除在胺的反应中形成的氨。

[0006] 其他出版物涉及由含羰基的化合物部分替代脲和/或二胺(如 EP27952 或 EP126299)。例如 EP566925A2 中全面描述了无光气的方法。

[0007] 后一种方法的缺点是反应时间相对长,所公开的反应时间为最长达 50 小时。

[0008] 由 W02007/082818 (=US2010/274046) 已知的是在不含醇类的情况下进行且形成作为中间体的氨基甲酸酯的方法。然而,仍然需要具有改进的产率的方法。

[0009] 上述无光气方法的缺点是,它们仅可以用于制备可蒸馏且不分解的异氰酸酯。

[0010] W098/54129 描述了一种分解均由仲胺形成的二脲的方法。这些仲胺是非常特定的胺,其中氨基被含有叔碳原子的基团(例如叔丁基或 2,2-二取代的哌啶基)取代。

[0011] 此处仅发生热分解,任选在载气或惰性溶剂的存在下进行。其缺点是在这种反应体系中,分解产物——仲胺和异氰酸酯——彼此再次快速反应,尤其是考虑到仲胺的高反应性。

[0012] 本发明的目的是廉价且简单地以改进的产率和高选择性制备有机多异氰酸酯而

无需使用昂贵和 / 或危害安全的起始原料或助剂。

[0013] 此目的已经通过如下制备多异氰酸酯的方法实现 : 通过至少一种多胺与脲和至少一种仲胺反应形成相应的聚脲并且随后将所得聚脲酸性裂解为相应的多异氰酸酯。

[0014] 本发明还提供一种通过在至少一个带有下游反应器的混合装置中将相应的有机多胺与脲和至少一种仲胺反应以形成相应的聚脲并且裂解所述聚脲而连续制备有机异氰酸酯的多步骤方法, 所述方法包括以下步骤 :

[0015] a) 任选在至少一种溶剂的存在下, 在存在至少一种催化剂或优选不存在催化剂的情况下将至少一种有机多胺与脲混合在一起, 并且与至少一种仲胺混合在一起,

[0016] b) 使由 a) 得到的混合物在至少一个下列停留反应器(residence reactor) 或两个或更多个停留反应器中反应,

[0017] c) 在步骤 b) 的反应过程同时或之后移除所得的氨,

[0018] d) 从来自 b) 的排出物中移除过量的仲胺和其他沸点低于聚脲的副产物,

[0019] f) 在一个连续的裂解装置中, 将聚脲酸性裂解成相应的异氰酸酯和仲胺, 得到至少一种含异氰酸酯的料流和至少一种含仲胺的料流,

[0020] g) 通过以下步骤纯化由裂解步骤 f) 得到的含异氰酸酯的料流

[0021] -g1) 如果之前使用溶剂, 则移除溶剂,

[0022] -g2a) 对于可蒸馏的异氰酸酯, 对它们进行蒸馏纯化, 或

[0023] -g2b) 对于不可蒸馏的异氰酸酯, 通过非蒸馏手段对它们进行任选的纯化,

[0024] 和

[0025] i) 纯化由裂解步骤 f) 得到的含仲胺的料流, 并且任选将其再循环。

[0026] 本发明方法的特征在于与现有技术中已知的方法、特别是已知于 EP566925 的方法相比具有更好的产率。

[0027] 仅就形式上看, 本发明方法可以如下方程式示意性地概述 : $R-(NH_2)_n+n H_2N(CO)NH_2+n HNR^1R^2 \rightarrow R(NCO)_n+n HNR^1R^2+2nNH_3$

[0028] 适用于制备可用作本发明中间体的单体聚脲 $R(NH-CO-NR^1R^2)_n$ 的胺为式 $R(NH_2)_n$ 的多胺, 其中 R 为 n- 价, 优选三价或二价, 更优选二价有机基团, 例如, 任选取代——例如被烷基取代——的芳族基团或直链或支链的脂族基团或任选被取代的脂环族基团。

[0029] 合适的芳族多胺的实例包括 2, 4- 和 2, 6- 甲苯二胺, 4, 4'-, 2, 4'- 和 2, 2'- 二氨基二苯基甲烷, 以及相应的异构体混合物。

[0030] 本发明的一个实施方案是, 本发明的方法可用于转化为甚至是芳族胺相应的异氰酸酯, 所述芳族胺是通常由苯胺与甲醛缩聚得到的二苯基甲烷类的多胺混合物。

[0031] 可能的脂族或脂环族多胺的实例包括以下化合物 :

[0032] 丁烷 -1, 4- 二胺、戊烷 -1, 5- 二胺、2- 乙基丁烷 -1, 4- 二胺、辛烷 -1, 8- 二胺、癸烷 -1, 10- 二胺、十二烷 -1, 12- 二胺、环己烷 -1, 4- 二胺、2- 甲基环己烷 -1, 3- 二胺、4- 甲基环己烷 -1, 3- 二胺、1, 3- 和 1, 4- 二氨基甲基环己烷, 以及 4, 4'- 或 2, 4'- 二(异氰酰基环己基) 甲烷。发现优选使用 2- 甲基戊烷 -1, 5- 二胺、2, 2, 4- 和 / 或 2, 4, 4- 三甲基己烷 -1, 6- 二胺, 更特别地为 4, 4'- 或 2, 4'- 二(异氰酰基环己基) 甲烷、己烷 -1, 6- 二胺和 3- 氨基甲基 -3, 5, 5- 三甲基环己胺。

[0033] 合适的仲胺原则上包括那些在反应条件下稳定的仲胺, 即, 所述仲胺在反应条

件下每小时分解程度小于 5mol%，优选小于 3mol%，更优选小于 2mol%，非常优选小于 1mol%，基于所采用的材料计，更特别是那些摩尔重量低于 500g/mol 的仲胺，所述仲胺不含其它官能团并且除仲胺官能团之外仅含有烃基和醚基，优选仅含有烃基。

[0034] 优选选择那些与通过裂解获得的多异氰酸酯(优选二异氰酸酯)的沸点相差足够大的仲胺，从而使得多异氰酸酯(优选二异氰酸酯裂解产物)通过蒸馏从仲胺裂解产物中高度定量分离出。仲胺和异氰酸酯之间的沸点差异优选至少 20℃，更优选至少 30℃，非常优选至少 40℃。

[0035] 仲胺优选为式 HNR^1R^2 的胺，其中 R^1 和 R^2 彼此独立地可表示含 1 至 20 个、优选 1 至 10 个、更优选 1 至 6 个碳原子的烷基，含 3 至 12 个、优选 5 至 12 个、更优选 5 至 6 个碳原子的环烷基，含 6 至 14 个、优选 6 至 10 个、更优选 6 至 8 个碳原子的芳基，或具有含 6 至 14 个、优选 6 至 8 个碳原子的芳基和含 1 至 6 个、优选 1 至 3 个碳原子的烷基的芳烷基，或基团 R^1 和 R^2 一起可形成环，所述环包括氮原子在内是 5 至 12 元环，优选 5 至 6 元环，较次优选所述基团还含有醚基。

[0036] 烷基的实例是甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正己基、正庚基、2-乙基己基、2-丙基庚基、正辛基、正癸基、正十二烷基、正十四烷基、正十六烷基、正十八烷基、正二十烷基，优选甲基、乙基、异丙基、正丙基、正丁基、叔丁基和正己基，更优选甲基、乙基、异丙基和正丁基。

[0037] 环烷基的实例是环戊基、环己基、环辛基和环十二烷基，优选环戊基和环己基。

[0038] 芳基的实例是苯基、甲苯基、二甲苯基和萘基，优选苯基和甲苯基，更优选苯基。

[0039] 芳烷基的实例是苯甲基、苯乙基、以及 2- 或 3- 苯基丙基，优选苯甲基和苯乙基，更优选苯甲基。

[0040] 优选的仲胺是二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、二己胺、二辛胺、乙基甲基胺、异丙基甲基胺、正丁基甲基胺、叔丁基甲基胺、异丙基乙基胺、正丁基乙基胺、叔丁基乙基胺、吗啉、哌啶和吡咯烷；优选二甲胺、二乙胺、二正丙胺、二异丙胺、二正丁胺、哌啶和吡咯烷，更优选二甲胺、二乙胺、二异丙胺、二正丁胺，非常优选二甲胺和二正丁胺，更特别为二正丁胺。

[0041] 不能排除空间体积大的伯胺可如上述仲胺一样进行本发明的反应，实例为叔丁胺或异丙胺，但在本发明的上下文中优选仲胺。

[0042] 所述方法的各个步骤描述如下：

[0043] a) 反应组分的混合

[0044] 为制备反应步骤(a)中的聚脲，在 50-300℃、更特别 130-220℃ 的温度下，在 0.1 至 30 巴、优选 1 至 10 巴的压力下将多胺和脲和至少一种、优选仅一种仲胺以 1:2-20:5-40、优选 1:2.0-5:6-10 的摩尔比(多胺 / 脲 / 仲胺)混合在一起。

[0045] 在一个优选的实施方案中，将步骤 a) 中全部三种起始组分——多胺、脲和仲胺混合在一起。

[0046] 然而，也可以首先将这三种起始组分中的两种混合在一起，然后将所得的混合物与第三种起始组分混合。在三种可能的排列中，优选首先混合多胺和仲胺，然后将所得的混合物与脲混合。

[0047] 在此，脲可以熔体、以固体或以溶剂中的溶液计量，优选以熔体或溶液计量。

[0048] 步骤(a)中的混合可在取代的脲的存在下进行,所述取代的脲的量有利地为0.1至30摩尔%,优选1至10摩尔%,基于多胺(优选二胺)计。其中更特别是使用所述比例的取代的脲的混合物。作为取代的脲,优选采用那些取代方式与所采用的仲胺相匹配的脲,即,脲与一当量或二当量仲胺的甲缩醛反应产物。

[0049] 在步骤(a)中的混合可任选在至少一种溶剂的存在下进行。

[0050] 合适的溶剂优选为任选被卤原子取代的烃类,例如己烷、苯、硝基苯、苯甲醚、氯苯、氯甲苯、邻二氯苯、三氯苯、间苯二甲酸二乙酯(DEIP)、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲苯、氯萘、十氢萘和甲苯。特别优选使用的溶剂是二氯苯。

[0051] 正如所述,步骤(a)的混合或步骤(b)的反应也可以在催化剂的存在下进行。所采用的这些催化剂的量有利地为0.001重量%至20重量%、优选0.001重量%至1重量%、更特别是0.002重量%至0.1重量%,基于多胺的重量计。

[0052] 合适的催化剂是包含一种或多种金属阳离子、优选一种金属阳离子的有机或无机化合物,所述金属选自Chemical Rubber Publishing Co., 23 Superior Ave. N. E., Cleveland, Ohio出版的Chemistry and Physics第14版定义的元素周期表的IA、IB、IIA、IIB、IIIB、IVA、IVB、VA、VB、VIB、VIIB和VIIIB族。实例包括下列金属的阳离子:锂、钠、钾、镁、钙、铝、镓、锡、铅、铋、铟、铜、银、金、锌、汞、铈、钪、钒、钨、钼、锰、铁和钴。

[0053] 催化剂还可包含至少一种阴离子,例如卤素离子(如氯离子和溴离子)、硫酸根、磷酸根、硝酸根、硼酸根、烷氧离子、苯氧离子、磺酸根、氧离子、水合氧离子、氢氧根、羧酸根、螯合离子、碳酸根,和硫代或二硫代氨基甲酸根。

[0054] 所述催化剂在没有明显缺陷的情况下也可以其水合物或氨合物形式使用。

[0055] 典型的催化剂例如包括以下化合物:

[0056] 甲醇锂、乙醇锂、丙醇锂、丁醇锂、甲醇钠、叔丁醇钾、甲醇镁、甲醇钙、氯化锡(II)、氯化锡(IV)、乙酸铅、磷酸铅、氯化铋(III)、氯化铋(V)、乙酰丙酮铝、异丁醇铝、三氯化铝、氯化铋(III)、乙酸铜(II)、硫酸铜(II)、硝酸铜(II)、双(三苯基氧化膦基)氯化铜(II)、钼酸铜、乙酸银、乙酸金、氧化锌、氯化锌、乙酸锌、乙酰丙酮锌、辛酸锌、草酸锌、己酸锌、苯甲酸锌、十一烯酸锌、氧化铈(IV)、乙酸铈酰、四丁醇钛、四氯化钛、四苯氧基钛、环烷酸钛、氯化钒(III)、乙酰丙酮钒、氯化铬(III)、氧化钼(VI)、乙酰丙酮钼、氧化钨(VI)、氯化锰(II)、乙酸锰(II)、乙酸锰(III)、乙酸亚铁(II)、乙酸铁(III)、磷酸铁、草酸铁、氯化铁(III)、溴化铁(III)、乙酸钴、氯化钴、硫酸钴、环烷酸钴、氯化镍、乙酸镍和环烷酸镍及其混合物。

[0057] 优选的催化剂包括例如下列化合物:

[0058] 丁醇锂、乙酰丙酮铝、乙酰丙酮锌、四丁醇钛和四丁醇锆。

[0059] 反应物料流可任选在合适的专用混合装置中混合,所述装置的特征在于混合时间短,从而随后在步骤(b)中在至少一个反应器中实现基本转化。

[0060] 在该混合装置中的混合时间通常是0.0001秒至60秒,优选0.0005至30秒,更优选0.001至20秒,非常优选0.005至10秒,且更特别为0.007至5秒。所述混合时间是指从混合操作开始至所得混合物的97.5%流体组分的混合比例与达到完美混合状态时所得混合物混合比例的理论终点值相比,与该混合比例终点值的偏差小于2.5%(关于混合比例的概念,例如参见J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble: Verbrennung [Combustion], Springer

Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1997, 第 2 版, 第 134 页)。

[0061] 作为混合装置, 优选使用混合回路、搅拌容器、混合泵或喷射混合装置, 例如同轴混合喷嘴, Y 或 T 混合器, 或涡流碰撞喷射混合构造, 优选混合回路、搅拌容器、混合泵或喷嘴混合装置。

[0062] 来自混合装置的排出物的温度一般为 25 至 240°C, 优选 30 至 190°C, 更优选 40 至 180°C。

[0063] 来自混合装置的排出物在引入到步骤 b) 之前可通过换热器达到所需的温度。

[0064] 在混合过程中, 多胺可能已经与脲发生反应, 并且还可能与仲胺发生反应; 一般来说, 这是没有问题的。

[0065] b) 来自 a) 的混合物的反应

[0066] 然后, 将离开混合装置的混合物供入至少一个、优选仅一个, 或两个或更多个停留反应器, 所述停留反应器以两相(气/液)操作并且气相与液相并流引入至反应器。

[0067] 如果步骤 b) 中的停留反应器充分返混, 例如采取搅拌罐的形式, 则结合步骤 a) 和 b) 可能是有利的, 即, 例如步骤 b) 中在搅拌罐中进行混合。

[0068] 在如上所述的停留反应器中, 在一个或多个点, 例如在反应器的起始端和中部, 可任选地计量加入其它脲和 / 或仲胺或优选多胺。

[0069] 在反应器中的平均停留时间一般为 10 分钟至 8 小时, 优选 20 分钟至 5 小时, 更优选 30 分钟至 3 小时。

[0070] 为了保持随后步骤的低的气体负载, 在一个优选的实施方案中, 可将来自反应器的排出物供给至相分离器, 然后可将取自相分离器的液相供给至随后步骤。

[0071] 这种相分离器是其中气相和液相之间的相分离通过使来自并流反应器的两相料流静止而实现的容器。

[0072] 相分离器可具有等温或优选加热设计, 以防止低溶解度的副产物沉淀。加热例如可经由夹套或经由具有外部换热器的回路而进行。如果使用外部换热器, 则换热器的标准绝热是足够的。

[0073] 反应器或反应器组合以及存在的任何相分离器中的温度一般在 50°C 和 300°C 之间, 优选在 180°C 和 220°C 之间。

[0074] 步骤 b) 中的压力一般在 0.1 巴(绝对)和 30 巴(绝对)之间, 优选在 3 和 20 巴(绝对)之间。

[0075] 选择在步骤 b) 中的停留时间以使在离开反应器之后的转化率——基于所用多胺中的氨基相对于聚脲计——为至少 95%, 优选至少 98%, 更优选至少 99%, 非常优选至少 99.5%。

[0076] 在步骤 a) 和 b) 中的总停留时间通常小于 8 小时, 优选小于 7 小时, 更优选小于 6 小时。

[0077] 为了将多胺完全转化成聚脲, 在一个优选的变型中, 将在反应过程中形成的氨在每个反应器段后直接供给至脱氨设施, 或当正在使用串联混合反应器时, 将在反应过程中形成的氨随着反应进行同时从各个反应单元移除。

[0078] 如果在离开反应器或反应器组合之后, 转化率——基于所用多胺中的氨基相对于聚脲计——仍不完全, 并且小于例如 95%, 则排出物可进一步反应。

[0079] 为了该目的,为了转化完全,可使反应混合物在其它反应器中继续反应,优选直至转化率为 98% 或更高。

[0080] 在本发明一个可能的实施方案中,也可以在搅拌罐中或在级联搅拌罐中,优选在一至四个搅拌罐中,更优选在一至三个搅拌罐中,更优选在二至三个搅拌罐中,非常优选在两个搅拌罐中进行步骤 a) 和 b)。在这种情况下,第一个搅拌罐至少部分起到步骤 a) 的作用,其余的搅拌罐起到步骤 b) 的作用。

[0081] 在此实施方案中,反应条件对应于上述条件。

[0082] c) 氨的移除

[0083] 为了移除氨,使用塔是有利的;氨优选通过蒸馏移除。通过这种方式实现了仲胺和氨的有效分离。通常在 0.01-20 巴,优选 0.04-15 巴的压力范围内进行移除。所需温度受所用的仲胺或其混合物控制。对于二正丁胺,温度例如为 210°C,优选 190°C。

[0084] 已经发现立即从反应混合物中移除形成的氨是有利的,从而可防止由于微量水使脲分解而形成的氨和二氧化碳以最小量形成的氨基甲酸铵沉积。

[0085] 移除的氨的仲胺含量可最高达 70 重量%、优选最高达 65 重量%、更优选最高达 55 重量%、非常优选最高达 50 重量%。在这种情况下,有利的是对仲胺和氨的所述混合物进行后处理以回收仲胺。

[0086] 用于从反应混合物中移除氨(任选含有仲胺)的蒸馏单元是常规的结构单元,并具有通常的内件。原则上可能的塔内件包括所有常规的内件,实例为塔板、规整填充物和/或无规填充物。其中塔板优选泡罩塔板、筛板、浮阀塔板、Thormann 塔板和/或双流式塔板;其中无规填充物优选环形填料、螺旋填料、鞍形填料、拉希环填料、Intos 填料或鲍尔环填料、筒鞍形(barrel saddles) 填料或矩鞍形(Intalox saddles) 填料、托普派克(Top-Pak) 等,或编织物形填料。优选使用塔板,更优选泡罩塔板。

[0087] d) 过量仲胺的移除

[0088] 从所得的贫氨反应混合物中移除残留的仲胺和任选的溶剂(如果使用),并优选将其再循环至反应步骤(a)和/或(b)。

[0089] 如果在裂解(步骤 f, 参见下文)中使用溶剂,则在此步骤 d) 中完全移除该溶剂是不太优选的。

[0090] 为了移除胺,有利的是将反应混合物从反应步骤(b)的压力水平降至 1-2000 毫巴、优选 10-900 毫巴范围内的压力。这产生了包含占主要量的仲胺以及 10-99 重量%、优选 50-95 重量%溶剂的气态蒸汽(d_L),以及液体排出物,所述液体排出物基本上由单体聚脲、优选二脲组成且可包含高沸点低聚物。

[0091] 所得蒸汽(d_L)可任选在下游纯化步骤中分离,有利的是在蒸馏纯化步骤中(优选通过精馏)分离,且可以将在这些操作中分离出的有用产物(仲胺和经移除的溶剂)单独或作为混合物优选再循环至反应步骤(a)以形成单体聚脲。

[0092] 在本发明的一个优选实施方案中,不分离仲胺和溶剂(如果使用),而是将其作为混合物再循环。

[0093] 为了蒸馏除去仲胺或其混合物,通常使用闪蒸器。该装置可以是容器或容器和塔的组合(优选塔),其中仲胺或其混合物可从塔顶取出,聚脲可以从塔底取出。塔顶产品不仅包含仲胺也包含沸点低于聚脲的其它化合物,其可以再返回至步骤 b)。在 0.001-1 巴、优选

0.02-0.8 巴的压力范围内进行分离。

[0094] 蒸馏底部产物通常还可包含溶剂,所述溶剂可以传至下游裂解步骤 f)而没有任何缺点,尤其是当裂解步骤 f)在酸性下进行且进行相分离时更是如此。

[0095] f) 聚脲裂解

[0096] 在反应步骤(b)中获得的含有聚脲的反应混合物在合适的装置中进行裂解,所述裂解优选在液相的溶剂或溶剂混合物中,在酸的存在下,在 20°C 至 250°C、优选 100 至 200°C 的温度下,在 0.1-5 巴、优选 0.3-2 巴的压力下进行,所述裂解是连续的和酸性的。

[0097] 所用的酸可以是有机或无机布朗斯台德酸,优选 pKa 不超过 5、更优选 pKa 不超过 4、非常优选 pKa 不超过 3 的那些酸。优选无机布朗斯台德酸。

[0098] 在一个优选的实施方案中,酸以无水形式使用。

[0099] 这类酸优选的实例是硫酸、磷酸、硝酸、盐酸和氢溴酸。特别优选硫酸和盐酸,非常优选盐酸。更特别地,使用气态氯化氢。

[0100] 为了使聚脲至异氰酸酯的反应平衡移动,酸与脲(每脲基团)的摩尔比应当为至少 2:1,优选至少 3:1。

[0101] 在反应装置中的转化率通常严重依赖于过量使用的酸,可以在较大程度上自由选择。有利的是酸以所供给的聚脲的量的 10% 至 100 重量%,优选 80% 至 99 重量%使用。

[0102] 作为用于化学裂解聚脲的酸,可以使用上述催化脲形成的有机和无机化合物。

[0103] 合适的溶剂优选为任选被卤原子取代的烃类,例如,己烷、苯、硝基苯、苯甲醚、氯苯、氯甲苯、邻二氯苯、三氯苯、间苯二甲酸二乙酯(DEIP)、四氢呋喃(THF)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲苯、氯萘、十氢萘和甲苯。所使用的溶剂特别优选二氯苯。一个实施方案在步骤 a) 和 b) 中使用相同的溶剂。

[0104] 裂解可以在搅拌罐或级联搅拌罐或博登斯坦数最高达 5 的管式反应器中进行,优选在单个搅拌罐中进行。平均停留时间最长达一个小时,优选最长达 40 分钟,更优选最长达 15 分钟,非常优选最长达 10 分钟。另一种可能性是使用本领域技术人员已知的用于气液反应的反应器构造,例如泡罩塔或反应塔。

[0105] 在另一个优选的实施方案中,当使用至少一种,优选仅一种气态酸,更特别是氯化氢作为酸时,可优选在混合泵或喷嘴混合装置中进行裂解,例如同轴混合喷嘴, Y- 或 T- 混合器或涡流碰撞喷射混合构造,所述装置导致气相向液相的快速相转变。

[0106] 在这种情况下,在裂解步骤中的温度一般为 100 至 200°C,优选 120 至 190°C,更优选 140 至 180°C。在该实施方案中,反应时间可明显低于 10 分钟,优选最高达 5 分钟,更优选最高达 3 分钟,非常优选最高达 1 分钟。

[0107] 然后,将来自裂解反应器的排出物供入至少一个、优选仅一个分离段,其中,含有多异氰酸酯的液体有机相从第二相中分离出来,所述第二相包含与酸残余物形成的铵盐形式的仲胺。

[0108] 所述分离可以是固-液分离,例如离心或过滤,例如优选过滤固体盐相。为了降低溶解度,在固-液分离之前任选再次冷却反应混合物。

[0109] 然而,也可以在本领域技术人员已知的合适装置如结晶器中采用任何所需种类的结晶和相分离。或者,可以通过加入合适的萃取剂将反应排出物萃取分离出来。

[0110] g) 异氰酸酯的纯化

[0111] 得自步骤 f) 的多异氰酸酯——优选以得自步骤 f) 的酸性裂解的溶剂中的溶液形式——在步骤 g) 中纯化。

[0112] 如果已在之前的反应步骤之一中使用溶剂, 则可在第一纯化步骤 g1) 中通过蒸馏除去所述溶剂。如果需要, 可随后将由此除去的溶剂优选供给到步骤 a) 和 / 或 b) 和 / 或 f)。

[0113] 随后, 对于可蒸馏的异氰酸酯, 可以在如下步骤 g2a) 中通过蒸馏对其进行纯化:

[0114] 在后续蒸馏中, 从粗异氰酸酯混合物中除去再结合产物、副产物以及(如果存在)微量的溶剂。副产物优选再循环到反应步骤 a) 和 / 或 b)。也可以除去一部分。

[0115] 有利地通过一个或多个蒸馏塔进行蒸馏, 优选在 100 至 220°C、优选 120 至 170°C 的温度下, 在 1 至 200 毫巴、优选 5 至 50 毫巴的压力下进行精馏, 以得到低沸剂(g_L)和多异氰酸酯含量为 85 重量%至 99 重量%, 优选 95 重量%至 99 重量%的粗多异氰酸酯混合物(g_M)。将在蒸馏分离中得到的相对高沸点的副产物(g_H), 更特别是未裂解和部分裂解的聚脲供给至裂解步骤(f) 或优选除去。

[0116] 下标“L”在此表示各个步骤的低沸点料流, 其中下标“H”用于高沸点料流, “M”用于中沸点料流。

[0117] 优选通过精馏得到的粗多异氰酸酯混合物(g_M)可在进一步的蒸馏过程中在 100 至 180°C 的温度下在 1 至 50 毫巴的压力下进一步纯化, 所得的纯多异氰酸酯料流的纯度至少为 98 重量%, 更特别是高于 99 重量%。

[0118] 然而, 根据其他方法变型, 底部馏分(g_H)也可再循环到蒸馏塔(d)中以分离粗多异氰酸酯和仲胺, 或再循环至反应步骤(a)和 / 或(b)以形成聚脲。还可将底部馏分分为两股或三股产物料流, 优选将其再循环至聚脲形成步骤(a) 和裂解装置(f), 以及任选再循环至蒸馏塔(g)。

[0119] 当所制备的异氰酸酯是无法蒸馏的异氰酸酯时, 可任选在步骤 g2b) 中通过非蒸馏方法对其进行纯化, 例如通过用溶剂萃取或洗涤。

[0120] i) 仲胺的回收

[0121] 在一个优选的实施方案中, 可以对来自步骤 f) 的产物(以在溶剂中仲胺和用于裂解的酸形成的盐的形式)进行如下后处理: 与碱反应而游离, 所述碱例如碱金属或碱土金属的氢氧化物、氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐, 优选氢氧化钠、碳酸氢钠、碳酸钠或石灰乳。

[0122] 然而, 优选使用氨游离, 更优选至少部分使用在步骤 c) 中移除的氨。

[0123] 为了用较弱的碱(氨)替代较强的碱(仲胺), 需要使用比仲胺过量的氨, 氨与仲胺的比例为例如 1:1 至 20:1, 优选 1.5:1 至 15:1。

[0124] 游离在 0 至 60°C、优选 0 至 40°C 的温度下进行, 停留时间为 10 分钟至 3 小时, 优选 20 至 120 分钟, 更优选 30 至 90 分钟。

[0125] 这产生了所游离的仲胺在溶剂中的溶液, 所述溶液通过固-液相分离优选通过离心或过滤从酸的铵盐中除去。

[0126] 所释放的仲胺随后优选返回到反应中。

[0127] 另一种选择是对由仲胺和用于裂解的酸形成的盐任选在溶剂中进行热分离。

[0128] 为此, 将任选在溶液中的盐加热到高于其分解温度, 并且对分解产物进行热分离。这可以在例如精馏塔中完成。然而, 热裂解和随后通过吸附、吸收和部分冷凝而分离的不同

的组合也是可能的。

[0129] 使用再循环并移除副产物的连续制备有机多异氰酸酯的本发明多步骤方法,可以以高选择性并且以非常好的产率制备多异氰酸酯,优选二异氰酸酯。

[0130] 本发明的方法特别适用于通过经济的方法制备脂族二异氰酸酯,如 2-甲基戊烷 1,5-二异氰酸酯,亚烷基中具有 6 个碳原子的异构脂族二异氰酸酯及其混合物,优选六亚甲基 1,6-二异氰酸酯和脂环族二异氰酸酯,更特别是 3-异氰酰基甲基-3,5,5-三甲基环己基异氰酸酯。然而,也可制备 2,4-和 2,6-甲苯二异氰酸酯以及聚合的二苯基甲烷二异氰酸酯(pMDI)。

[0131] 所制备的多异氰酸酯尤其适用于通过多异氰酸酯聚加成反应生产包含氨基甲酸酯、异氰脲酸酯、酰胺和/或脲基团的塑料。此外,发现了它们在制备经氨基甲酸酯、缩二脲和/或异氰脲酸酯基团改性的多异氰酸酯混合物中的用途。这类包含脂族或脂环族二异氰酸酯的多异氰酸酯混合物更特别用于生产耐光性的聚氨酯漆和涂料。

[0132] 以下实施例旨在说明本发明,而并非将本发明局限于这些实施例。

实施例

[0133] A) 脲混合物的制备

[0134] 在压力反应釜中,将 26.7g 脲、17.2g 1,6-六亚甲基二胺和 154.1g 二丁胺与 316.6g 二氯苯溶剂混合,之后迅速加热至 215°C。将建立的初始压力 7.8 巴在两小时的反应时间内降低到 1.5 巴。离开反应器的蒸汽在水冷式冷凝器中冷却,并且将积液返回到反应器中。以这种方式除去的氨被供入废气处理体系。通过 GPC 分析,脲(1,1-二丁基-3-[6-(3,3-二丁基脲基)己基]脲)的浓度为约 12.6 重量%。这相当于产率为 99.7 摩尔%。

[0135] B) 仲胺的移除

[0136] 在减压下在约 25 毫巴下从来自 A) 的混合物中除去大部分的二丁胺。GC 分析发现馏出物中有约 50 重量%的胺。剩余物是溶剂。

[0137] C) 异氰酸酯的裂解

[0138] 将残留在底部的来自 B) 的混合物引入至配有搅拌器和气体进口管的玻璃实验室烧瓶。在约 150°C 的温度下,将气体从氯化氢瓶通入烧瓶中,并且在烧瓶中充分混合。计量速率为约 20 升/小时。在约两个小时之后,通过 GC 分析混合物中的六亚甲基二异氰酸酯。产率基于脲计达到了 97 摩尔%。

[0139] D) 仲胺的回收

[0140] 首先通过过滤移除在 C) 中形成的盐实现从来自 C) 的反应混合物中回收二丁胺。加入约 90 重量%的溶剂后,该固体悬浮在二氯苯中。所得浆料与氨气(20 升/小时)在烧瓶中在 20°C 下反应,通过搅拌器充分混合以形成胺和氯化铵。所形成的二丁胺的产率基于盐计为 97%。

[0141] 在两个实验室实验中,重复 W098/54129 的实施例 1 和实施例 3:

[0142] 待裂解的脲的制备:

[0143] 在 250ml 四颈烧瓶中,将 3.56g (0.041mol) N-甲基-叔丁基胺引入至 50g 二氯苯,并且在无氧情况下加热至 90°C。在 90°C 下于 30 分钟内将在热滴液漏斗中的溶于 50ml

二氯苯的 5.11g (0.02mol) 4,4'-亚甲基二苯基异氰酸酯(MDI) 计量加入至所述初始投料中,随后使该混合物在 90°C 反应 2 小时。冷却澄清的溶液,在此期间形成无色沉淀,所述无色沉淀通过过滤分离并且用正己烷洗涤。

[0144] 干燥得到 8.35g 相应的 MDI 脲。

[0145] 重复 W098/54129 的实施例 1

[0146] 称取 1.05g 的 4,4'-MDI 脲加入至配有顶装式蒸馏桥的烧瓶中,如 W098/54129 的实施例 1 所示,在 215 至 221°C 和 0.3 至 0.4 毫巴下对所述熔体进行热处理。观察到顶部温度为 45 至 55°C。尽管加热时间长(约一小时),可以蒸馏出的馏出物量仅为 0.027g,且 N-甲基-叔丁基胺的含量为 91.1%。这相当于约 6 摩尔%的产率。所述 MDI 随后的移除没有成功。

[0147] 重复 W098/54129 的实施例 3

[0148] 根据 W098/54129 的实施例 3,将 5.64g MDI 脲与 50.76g 二氯苯(DCB)在大气压力下加热。为了使仍配有顶装式蒸馏桥的蒸馏釜中体积恒定,在约 185°C 下连续计量加入新鲜溶剂。以这种方式在约 1.5 小时内计量加入 100ml 的 DCB。在此时间后,分析得出液相中的 NCO 值为 1.41%,分析得出馏出物中的 N-甲基-叔丁基胺为 1.23%。该 NCO 值对应于约 0.0167mol 的 4,4'-MDI。因此其产率相当于约 79 摩尔%。没有达到所述 98%的产率。