

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 209/78 (2006.01)

C07C 263/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03806925.3

[45] 授权公告日 2006 年 9 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1275935C

[22] 申请日 2003.3.25 [21] 申请号 03806925.3

[30] 优先权

[32] 2002. 3. 28 [33] EP [31] 02007141.1

[32] 2003. 1. 30 [33] EP [31] 03001932.7

[86] 国际申请 PCT/EP2003/003084 2003.3.25

[87] 国际公布 WO2003/082803 英 2003.10.9

[85] 进入国家阶段日期 2004.9.24

[71] 专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 A·P·博特利亚

J·K·P·博斯曼

C·J·米切尔 A·科尔马

审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称

二氨基二苯甲烷及其高级同系物的生产工艺

[57] 摘要

在非均相固体酸催化剂的存在下从苯胺和甲醛制备二氨基二苯甲烷及其高级同系物的方法，该催化剂选自(a)层状沸石/或(b)具有有序中孔性孔结构的金属硅酸盐催化剂。

1. 在选自 (a) 层状沸石和/或 (b) 有一种有序中孔性孔结构的金属硅酸盐催化剂的非均相固体酸催化剂的存在下, 从苯胺和甲醛制备二氨基二苯甲烷及其高级同系物的方法。

5 2. 按照权利要求 1 的方法, 其中, 该催化剂选自 ITQ-2、ITQ-6、ITQ-18 和 MCM-41。

3. 按照权利要求 1 的方法, 包含在所述催化剂添加之前或在其存在下使苯胺与甲醛缩合的步骤。

10 4. 按照权利要求 1 的方法, 进一步包括转化得到的二氨基二苯甲烷及其高级同系物以制备多异氰酸酯。

二氨基二苯甲烷及其高级同系物的生产工艺

发明背景

5 在强酸尤其盐酸的存在下，在水性条件下，通过苯胺和甲醛的缩合进行含有二（氨基苯基）甲烷的亚甲基桥联多苯基多胺（以下称多亚甲基多苯基多胺）的混合物的制备已有广泛描述。此类工艺的说明性实例是美国专利 No. 2,638,730、2,950,263、3,260,751、3,277,173、3,297,759 和 3,476,806 中所示的那些。呈一种形式或
10 另一种形式的此类工艺，在商业上广泛用来制备所讨论的多胺，这些多胺作为中间体用于制备对应的异氰酸酯，即二异氰酸根合二苯甲烷、和多亚甲基多苯基多异氰酸酯混合物。该异氰酸酯用于制备各种各样的聚氨酯、聚异氰脲酸酯及其它可以从多异氰酸酯衍生的（有泡孔的和无泡孔的）聚合物。

15 为了很多目的，理想的是，上述多胺的二胺含量以及从其衍生的多异氰酸酯的二异氰酸酯含量含有高比例的 4,4'-异构体，而且这大部分是通过在苯胺与甲醛的缩合中采用大比例的强酸且苯胺是以每摩尔甲醛至少 2 摩尔的数量存在来实现的。

在该缩合中使用这些高浓度强酸之所以是所不希望的，有许多理
20 由。因此，强酸的存在，尤其在那些要在高温进行的缩合的稍后阶段，代表着严重的腐蚀问题，涉及恒定的修理和维护要求，这对利用了此类工艺的制造厂运营间接费用有显著贡献。替而代之，可以使用更昂贵的设备。其次，所涉及的酸不得不在反应结束时通常用氢氧化钠水溶液中和，所得到中性盐溶液的处置由于所发生的此类
25 材料的庞大体积而成为一个严重问题。

已经有人描述了一些工艺，该工艺消除了强酸催化剂的使用和中和反应产物的必要性，而且代之以固体催化剂例如粘土、沸石和硅藻土；见例如美国专利 No. 3,362,979、4,039,580 和 4,039,581。然而，这些工艺给出的产物中实质性地减少了该二胺的 4,4'-异构体含
30 量，而有利于 2,4'-异构体，在一些情况下有利于 2,2'-异构体。

现在,我们令人惊讶地发现,使用特定的非均相催化剂可以进行苯胺与甲醛的缩合以及缩合产物向所希望多胺的转化,而没有以上提到的缺点。

5 详细描述

现已发现二氨基二苯甲烷及其高级同系物的一种改进制备方法。本发明包含在选自(a)层状沸石和/或(b)有一种有序中孔性孔结构的金属硅酸盐催化剂这一类的特定非均相催化剂添加之前或在其存在下使苯胺和甲醛缩合的步骤。随后,使所得到的混合物在
10 所述催化剂的存在下实质性地转化成芳香族伯胺的所希望混合物。

产生了产物的混合物,包括包含2,2'-、2,4'-、和4,4'-二胺异构体的二氨基二苯甲烷异构体及其高级同系物或多亚甲基多苯基胺。后者是甲醛和苯胺的较高分子量缩合聚合物,并且视为简单二氨基二苯甲烷异构体的同系物。

15 因反应条件、催化剂使用量、各反应物比例、及其它变量而异,最终反应混合物中存在的二胺和高级多胺的比例可能有很大差异。然而,通常,该反应混合物含有至少10wt%二胺,其余是其高级多胺。更经常地,该混合物中二胺的百分率是50~95wt%、最经常地是在约70~约90wt%的范围内。相应地,在较好的实施方案中,比二胺产物
20 更高级的聚合物产物通常在5~50wt%范围内、最经常地在约10~约30wt%范围内。一般地说,多亚甲基多苯基多胺的平均官能度为约2.1~约3.0、更通常为2.2~2.7。

本发明的特定非均相催化剂选自(a)层状沸石和/或(b)有一种有序中孔性孔结构的金属硅酸盐催化剂。在这一类催化剂内,较
25 好的催化剂是(a)类中称为ITQ-2、ITQ-6和ITQ-18和(b)类中称为MCM-41的那些。ITQ-2催化剂详见发表的论文Corraa等,Chem Commun, 1999, 779-780; A.Corma等, Nature 396 (1998) 353和US 3261751。ITQ-6材料在WO 00/07722是有全面描述。ITQ-18材料在EP 1211224中有全面描述。MCM-41详见发表的论文J. S. Beck
30 等, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834; A. Corma, Chem Rev. 97 (1997) 2373。

有有序中孔性孔结构的金属硅酸盐催化剂由一种无机氧化物多孔物组成，其孔直径为 1.5~30nm，大于已知沸石孔直径。孔度分布一般地是均匀的，而且这些孔是规则排列的。这样的中孔性材料的孔结构大到足以吸收大的分子，而且孔壁结构可以薄到约 1nm。进而，已知这样的中孔性材料有大的比表面积（约 1000 m²/g）和大的孔容积（约 1cc/g）。

这样的中孔性材料的实例是 FSM-16 (T. Yanagisawa et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, 988 (1998), S. Inagaki et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 680 (1993)) 和 M41S's (例如, MCM-41, MCM-48 (C. T. Kresge et al., Nature, 359, 710 (1992), J. S. Beck et al., J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992)))。

Kresge 等在 Nature 359 (1992), 710-712 中描述了有狭窄孔度分布的较好 MCM-41 型硅铝酸盐。

在美国专利 No. 5,098,684、5,102,643 中公开了有有序中孔性孔结构的硅铝酸盐催化剂。有人公开了因制备条件而异而具有六角 (MCM-41)、立方 (MCM-48) 或层状晶体学结构的 M41S 材料 (Beck et al., J. Am. Chem. Soc., Vol, 114, 10834-10843 (1992))。

MCM-41 结构的较好硅酸盐是：在典型地 3~10nm 范围内有可调孔宽的无定形中孔性 MCM-41 (见例如 J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834-10843, U. S. Pat. No. 5,098,684, U. S. Pat. No. 5,105,051, U. S. Pat. No. 5,134,242, U. S. Pat. No. 5,134,243), M41S 家族的分子筛例如六角结构的 MCM-41、层状结构的 MCM-50 (见 Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 53-60)、立方结构的 MCM-48 (见 Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 53-60)、FSM-16 (见 Stud. Surf. Sci. Catal. 84 (1994) 125-132)、有不同金属 M 的金属硅酸盐 (对于 M=Al, 见 WO 91/11390; 对于 M=Ti, 见 J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 147-148; 对于 M=V, 见 J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1994) 1059-1060; 对于 M=W、Mo、Pb 或 Fe, 见 Prep. 6th Int. Symp. Sci. Bases Heterog. Cat. 1 (1994) 345-352)。

在此，催化剂使用量可以按照实验者的选择改变。通常，以甲醛缩合物的重量为基准，采用可多达 30 wt% 催化剂。

为了制备亚甲基桥联多苯基多胺(这一术语包括二氨基二苯甲烷异构体及其高级同系物或高级聚合物), 以下工艺条件是较好的。

苯胺与甲醛的摩尔比可以在比较宽广的区间内变化。因此, 相对于每摩尔甲醛而言, 可以采用约 1~约 15 摩尔苯胺。总体来说, 在
5 较低的苯胺/甲醛比例如约 1~约 5 的比值时, 有利于生成较高级的聚合物, 而且较高级聚合物的产率超过二聚体的产率。然而, 随着使用数量逐渐增大的苯胺, 二聚体的产率以牺牲聚合物产率为代价而逐渐提高。

如以上所指出, 该二聚体将作为 2,2'-、2,4'-和 4,4'-二胺异构
10 体的混合物生成。

甲醛可以以其任何一种商业上可得形式采用。因此, 可以采用福尔马林、低聚甲醛、甲醛的“稳定”甲醇溶液、气体等。

该反应可以在有机溶剂的存在或不存在下进行。当要采用一种溶剂时, 它可以是任何一种在约 50℃~约 250℃范围内沸腾的适用溶
15 剂, 选自惯常已知的芳香族或脂肪族溶剂, 例如烃类溶剂或氯代烃类、醇类、醚类、酯类等。该溶剂应当以足以提供该胺化合物的单相溶液的数量采用。水也可以与本发明的催化剂一起存在, 这是优于先有技术催化剂的额外效益。

要采用的反应条件可以适当地包括在约 50~约 250℃范围内、更好在约 50~约 150℃范围内的反应温度。
20

就本工艺而言, 压力不是特别重要的。然而, 该压力应当足以提供液相反应条件。因此, 可以采用大气压至 1000psig 范围内的压力。

该反应可以间歇式地、半连续地或连续地进行。可以采用浆状物相反应器和固定床反应器。催化剂微粒的形式可以因较好的反应器
25 构型而异, 而且可以包括粉末、微球状微粒、颗粒、挤出物、粒料等。该反应也可以使用一种或多种反应器催化剂类型组合来进行。可以采用反应温度和时间等多种变异来增强本发明的应用。

本发明的二胺和多氨基多苯基甲烷是用任何所希望的手段从反应混合物中回收的。当反应以分散于浆状物中的催化剂进行时, 该
30 产物是通过将催化剂过滤和用减压蒸馏法脱除水和过量胺而方便地回收的。这些操作的釜底物由二胺和多胺组成, 其比例取决于如以

上所指出的苯胺与甲醛的比值。如果希望将二胺与多胺分离，用简单蒸馏或任何适用手段就容易地做到这一点。

二胺和更高级产物例如三胺、四胺和低聚物可用于各种各样目的。例如，它们可以用来作为生产对应二异氰酸酯和多异氰酸酯的原材料。它们也可以用于生产经由本发明的二胺和多胺产物与环氧乙烷和/或环氧丙烷的聚合反应而生成的多醇。

在本发明工艺中使用本发明的特定催化剂的优点很多而且各异。首先，与本工艺中使用的很多先有技术非均相催化剂相比，以一种理想的方式得到一种更实质性重排成伯胺的产物。此外，很多常用催化剂例如盐酸是高腐蚀性的，而这里没有任何迹象表明这里使用的催化剂在任何方式上是腐蚀性的。

令人惊讶的是，已经发现，本发明的特定催化剂显示出高活性，其对 4,4'-二胺的选择性可与从非均相催化剂工艺得到的选择性相媲美。较好的催化剂是 ITQ-2、ITQ-18、ITQ-6 和 MCM-41。在较好的 ITQ-18 和 MCM-41 催化剂的情况下，对 4,4'-二胺的选择性甚至更高。较好的催化剂组合是与 ITQ-18 和/或 MCM-41 组合的 ITQ-2 或 ITQ-6。

按照本发明的另一种实施方案，本发明也涉及通过按照本发明生产的二胺和/或多胺的转化制备二异氰酸酯和多异氰酸酯的工艺。

按照本发明生产的二胺和/或多胺随后用多种和各自的先有技术工艺中任何一种转化成相应异氰酸酯，导致与从惯常多亚甲基多苯基多胺生产的异氰酸酯相比，以一种经济上有利的方式得到有改善颜色和较低含氯杂质含量的二异氰酸酯和/或聚合物异氰酸酯。

以上效益即使催化剂的使用量小也能得到，而且通过诸过滤就容易地从反应混合物中除去催化剂。

以下实施例说明本发明的工艺。当然，要理解的是，这些实施例只是说明性的，本发明并不限于此。

实施例 1

按照报告的制备方法，在实验室合成 ITQ-2。该催化剂使用前在空气中于 540℃ 焙烧 6 小时。

反应程序和产品表征

中性综合物的合成

在 100ml 三口烧瓶中添加 50.00g 苯胺，在油浴上于 50℃、在自生压力下搅拌加热。从一台 Cole-Parmer 74900 系列注射器泵以 1.000g · min⁻¹ 添加甲醛（37wt%水溶液）15 分钟。苯胺-甲苯（A/F）摩尔比是 2.9。在完全缩合之后，在一个旋转蒸发器中于 50℃和 100 torr 蒸馏水和甲醇 1 小时。在该蒸馏步骤损失少量苯胺（约 2~3wt%）。因此，脱水之后向该混合物中添加苯胺，以期回到原来的 A/F 比值。蒸馏进行到恰好留下 5wt%水。

该混合物变成伯胺的异构化

将 4.00g A/F 混合物导入一个有回流冷凝器、氮气入口的 25ml 烧瓶中，以硝基苯作为内标物（15mg/g）。将混合物加热到 150℃，然后导入 1.00g 催化剂。让反应进行 60~120min。反应后，用甲醇配制粗产物的 1/10 稀释液，过滤除去催化剂。此样品用气相色谱法（GC）分析。也进行了粗产物的 ¹H NMR 表征。

结果和讨论

苯胺和甲醛用 ITQ-2 进行的缩合和异构化有利地得二胺和三胺的混合物。以 A/F 比值=2.9 (M) 和催化剂添加量为 20wt%在 150℃的工作，在 0.5~1 小时后，粗产物中存在约 98~99wt%的胺含量。中间体例如仲胺和喹唑啉以及杂质例如 N-甲基化化合物的总量大约 1wt%。最终粗产物中未发现比三胺更高级的多胺。

实施例 2

按照所报告的程序在实验室制备 MCM-41。

反应程序和产品表征

中性缩合物的合成

在一个 100ml 三口烧瓶中加入 49.90g 苯胺，在 50℃的油浴中在自生压力下搅拌加热。用一台 Cole-Parmer 74900 系列注射器泵以 1.000g · min⁻¹ 添加甲醛（37wt%水溶液）15min。A/F 摩尔比是 2.90。甲醛添加后，混合物再搅拌 45min，以期完成该缩合。缩合之后，在一台旋转蒸发器中于 60℃和 100 torr 蒸馏水和甲醇 1 小时。在蒸馏步骤损失少量苯胺（1.593g）。因此，脱水后向该混合物中添加苯胺，以期回到原来的 A/F 比值。

该混合物变成伯胺的异构化

将 4.000g A/F 混合物、0.075g 硝基苯（内标物，Aldrich 公司）和 0.750~0.950g（15~19wt%）催化剂导入一个有回流冷凝器和氮气入口的 25ml 烧瓶中。添加 0.210g milli-Q 水，以期得到反应混合物中 5wt% 水含量。混合物在 150℃ 加热。然后让反应进行 60~120min。用冰浴冷却该混合物使反应停止。然后，向冷却的粗产物中添加 20ml 甲醇。将此稀释液过滤、用 GC 直接分析。此后，用一台旋转蒸发器（15min、40℃、100 torr）从混合物中完全脱除甲醇。这种无甲醇的粗产物也用 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

结果和讨论

苯胺和甲醛用 MCM-41 进行的缩合异构化优先得到二胺和三胺的混合物。在 150℃、A/F 比=2.9 (M)、催化剂加入量为 19wt% 的工作、1~2 小时后，粗产物中存在的胺含量约 98~99wt%。中间体例如仲胺和喹唑啉以及杂质例如 N-甲基化化合物的总量是约 1wt%。最终粗产物中未发现比三胺更高级的多胺。与实施例 1 比较，最终产品混合物中存在的 2,4'-二胺异构体的水平显著下降。

实施例 3

按照报告的程序，在实验室制备 ITQ-6。

反应程序和产品表征

中性缩合物的合成

在一个 100ml 三口烧瓶中导入 49.90g 苯胺，在 50℃ 的油浴中在自生压力下搅拌加热。用一台 Cole-Parmer 74900 系列注射器泵以 $1.000\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ 添加甲醛（37wt% 水溶液）15min。A/F 摩尔比是 2.90。甲醛添加后，混合物继续搅拌 45min，以期完成该缩合过程。缩合之后，用一台旋转蒸发器在 60℃ 和 100 torr 蒸馏水和甲醇 1 小时。该蒸馏步骤中有少量苯胺（1.593g）流失。因此，脱水后向该混合物中添加苯胺，以期回到原来的 A/F 比值。

混合物变成伯胺的异构化

将 4.000g A/F 混合物、0.075g 硝基苯（内标物，Aldrich 公司）和 0.750~0.950g（15~19wt%）催化剂导入一个有回流冷凝器和氮气入口的 25ml 烧瓶中。添加 0.210g milli-Q 水，以期得到反应混合物中 5wt% 水含量。混合物在 150℃ 加热。然后，让反应继续进行 60~

120min。用冰浴冷却该混合物，使反应停止。然后，向冷却的粗产物中添加 20ml 甲醇。将这种稀释液过滤、用 GC 直接分析。此后，用一台旋转蒸发器（15min、40℃、100 torr）完全脱除混合物中的甲醇。这种无甲醇的粗产物也用 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

5 结果和讨论

苯胺和甲醛用 ITQ-6 进行的缩合和异构化优先得到二胺和三胺的混合物。在 150℃、A/F 比=2.9 (M)、催化剂加入量为 15~18wt% 的工作，在 1~2 小时后，粗产物中存在的胺含量为约 97~99wt%。中间体例如仲胺和喹唑啉以及杂质例如 N-甲基化化合物的总量是约 1wt%。最终粗产物中未发现比三胺更高级的多胺。最终产品混合物中
10 中发现的 2,4'-二胺异构体的水平类似于实施例 1 中发现的该水平。

实施例 4

按照所报告的程序在实验室制备 ITQ-18。

15 反应程序和产品表征

中性缩合物的合成

在一个 100ml 三口烧瓶中导入 49.90g 苯胺，在 50℃ 的油浴中在自生压力下搅拌加热。用一台 Cole-Parmer 74900 系列注射器泵以 $1.000\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ 添加甲醛（37wt% 水溶液）15min。A/F 摩尔比是 2.90。
20 甲醛添加后混合物继续搅拌 45min。缩合后在一台旋转蒸发器中在 60℃ 和 100 torr 蒸馏水和甲醇 1 小时。在该蒸馏步骤有少量苯胺（1~2g）流失。因此，脱水后向该混合物中添加苯胺，以期回到原来的 A/F 比值。

该混合物变成伯胺的异构化

25 将 4.000g A/F 混合物、0.075g 硝基苯（内标物，Aldrich 公司）和 1.28g（24wt%）催化剂导入一个有回流冷凝器和氮气入口的 25ml 烧瓶中。混合物在 160℃ 加热。然后，让反应继续进行 60min。用冰浴冷却该混合物使反应停止。然后，向冷却的粗产物中添加 20ml 甲醇。将此稀释液过滤、用 GC 直接分析。此后，用一台旋转蒸发器
30 （15min、40℃、100 torr）完全脱除该混合物中的甲醇。这种无甲醇的粗产物也用 $^1\text{H-NMR}$ 表征。

结果和讨论

苯胺和甲醛用 ITQ-18 进行的缩合和异构化优先得到二胺和三胺的混合物。在 150℃、A/F 比=2.9 (M)、催化剂加入量为 24wt% 工作, 1 小时后粗产物中存在的胺含量为约 99~100wt%。中间体例如仲胺和喹唑啉以及杂质例如 N-甲基化化合物的总量低于 1wt%。在最终粗产物中未发现比三胺更高级的多胺。与实施例 1 比较, 最终产品混合物中发现的 2,4'-二胺异构体的水平是显著较低的。