



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00809301.6

[45] 授权公告日 2004 年 12 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1182108C

[22] 申请日 2000.6.16 [21] 申请号 00809301.6

[30] 优先权

[32] 1999.6.23 [33] DE [31] 19928741.4

[86] 国际申请 PCT/EP2000/005610 2000.6.16

[87] 国际公布 WO2001/000569 德 2001.1.4

[85] 进入国家阶段日期 2001.12.21

[71] 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 M·雷夫 P·范丹阿比尔

F·尼维简斯 H·V·施沃兹

U·潘捷尔 V·夏尔

审查员 王勤耕

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 吴亦华

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 浅色异氰酸酯、其制备方法及其用途

[57] 摘要

本发明涉及浅色异氰酸酯、制备浅色异氰酸酯的方法和浅色异氰酸酯用于制备氨基甲酸乙酯化合物，尤其是聚氨酯，例如聚氨酯泡沫材料的用途。

1. 一种通过将伯多元胺或两种或多种伯多元胺的混合物与包含50ppm以下的分子或结合形式的溴的光气进行反应来制备异氰酸酯的方法。

2. 根据权利要求1所要求的方法，其中所述光气包含25 ppm以下的分子或结合形式的溴。

3. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中所述反应在溶剂中进行。

4. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中所用的伯多元胺是二苯甲烷二胺系列的胺或两种或多种这些胺的混合物。

5. 根据权利要求1或2所要求的方法，它在一个或两个步骤中进行，当在一个步骤中进行时，反应在130-180℃下进行，当在两个步骤中进行时，在第一步中，光气与伯多元胺或两种或多种伯多元胺的混合物的反应在0-130℃下进行，使得伯多元胺与光气之间的反应进行1分钟至2小时，随后在第二步中，在1分钟至5小时的时间内，将温度升至60至190℃。

6. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中所述反应在1-100巴的压力下进行。

7. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中使用异佛尔酮二胺作为伯多元胺以制备异佛尔酮二异氰酸酯。

8. 根据权利要求1或2所要求的方法，其中使用1,6-己二胺作为伯多元胺以制备1,6-己二异氰酸酯。

浅色异氰酸酯、其制备方法及其用途

本发明涉及浅色异氰酸酯、一种制备浅色异氰酸酯的方法以及它们在氨基甲酸乙酯化合物，尤其是聚氨酯中，例如在聚氨酯泡沫材料中的应用。

异氰酸酯和异氰酸酯混合物通过相应胺的光气化由已知方法制成。对于聚氨酯泡沫材料，例如使用二苯甲烷二异氰酸酯系列(MDI)的双官能或多官能芳族异氰酸酯。由于制备方法，光气化和随后的处理(去除溶剂；分离单体 MDI)通常导致深色产品，由此得到黄色聚氨酯泡沫材料或其它的变色 PUR 材料。这是不理想的，因为这种变色对总体视觉印象产生不利影响且发生轻微不匀，如在所得泡沫材料中的条纹方面。浅色异氰酸酯或包含较少量的颜色赋予组分的异氰酸酯因此是优选的原料。

还缺乏这样的尝试，即得到具有浅色的聚异氰酸酯，尤其是二苯甲烷二异氰酸酯系列聚异氰酸酯。已知的许多方法是在经验上减轻 MDI 的颜色。但迄今仅对令人讨厌的着色物质的性质进行不令人满意的阐述。以前的已知方法可划分为 4 种：

1. 其中起始原料二氨基二苯甲烷(MDA)或其低聚物已进行处理和/或纯化的方法

EP-A0546398 描述了一种制备聚合物 MDI 的方法，其中用作起始原料的多亚甲基多亚苯基多元胺在光气化之前酸化。

EP-A0446781 涉及一种制备聚合 MDA(单体和低聚多亚甲基多亚苯基多元胺)的方法，它首先用氢气进行处理，随后进行光气化，得到一种较浅色的 MDI。

上述方法仅在颜色上获得小的改进，因为根据经验，MDI 中的着色物质的形成不仅来自某些 MDA 次要组分，而且来自在光气化过程中由次级反应形成的颜色前体。

2. 在光气化工艺中的工艺过程解决方案

US-A 5364958 涉及一种制备聚异氰酸酯的方法，其中在光气化之后，光气在低温下完全去除并随后乘热用 HCl 气体进行处理。

DE19817691.0 描述了一种通过在光气化反应中遵循确定的参数而制备具有较低含量氯化副产物和较低碘颜色值的 MDI/-PMDI 混合物的方法。尤其是，此时需要在反应步骤中遵循特定的光气/HCl 比率。该方法的缺点在于，光气化的参数变化变得困难且光气化的质量因此非常敏感。此外，在光气化时缺乏的参数灵活性使得在实践中非常难以进行光气化并需要高的工程花费。

尽管上述方法试图在正确的点上去除变色组分，但它们伴随高工程花费或高成本并在颜色减轻效果上效率不够，因为颜色前体由于不完全反应而仅轻微分解。

3. 在光气化之后和处理之前，向含异氰酸酯粗品中加入颜色减轻添加剂

EP-A0581100 涉及一种制备聚异氰酸酯的方法，其中在光气化之后和去除溶剂之前加入一种化学还原剂，按照该文件，这也得到浅色产品。

按照 US-A 4465639，水在光气化之后加入所得粗品中以减轻其颜色。EP-A538500、EP-A0445602 和 EP-A0467125 描述，为了同样的目的，羧酸、烷醇或聚醚多元醇在光气化之后加入。

尽管上述减轻颜色的方法是有效的，但它们的缺点在于，这些添加剂不仅减轻颜色，而且与作为产物得到的异氰酸酯反应，一般导致例如异氰酸酯含量的非所希望地下降。此外，有可能在 MDI 中形成非所需的副产物。

4. 最终产物的后处理

EP-A0133538 描述了异氰酸酯的萃取纯化，得到一种浅色 MDI 级分。

EP-A0561225 描述了一种制备按照该文件不含颜色赋予组分的异氰酸酯或异氰酸酯混合物的方法，其中在相应胺的光气化之后所得的

异氰酸酯在 1-150 巴的压力和 100-180℃ 的温度下进行氢处理。按照其中所述的实施例，异氰酸酯最终产物本身或以其在合适溶剂中的溶液的形式进行氢化。

异氰酸酯最终产物在高温完全去除溶剂之后的这些改进颜色的后处理也不是非常有效，因为在处理过程中，尤其是在溶剂蒸馏和（在制备聚合 MDI 的情况下）单体 MDI 去除的过程中出现的高温已导致形成只能困难地化学分解的稳定有色物质。

本发明的一个目的是提供一种制备不含或包含仅少量颜色赋予组分的异氰酸酯的新方法。本发明的另一目的是提供一种制备异氰酸酯的方法，无需上述处理步骤，它可得到适用于生产没有颜色或仅具有轻微颜色的聚氨酯或其前体的浅色异氰酸酯。

我们已经发现，该目的通过使用包含低于 50ppm 的溴或含溴化合物或碘或含碘化合物的光气制备异氰酸酯而实现。

因此本发明提供了一种通过将胺或两种或多种胺的混合物与包含低于 50ppm 的分子或结合形式的溴或碘或其混合物的光气进行反应来制备异氰酸酯的方法。

就本发明而言，分子形式的溴或碘是指完全由溴或碘原子组成的分子。结合形式的溴或碘是指不仅包含溴或碘而且还包含不同于所述原子的原子的分子。

用于本发明的光气因此包含低于 50ppm 的溴或溴化合物或碘或碘化合物；或溴和碘；或溴和碘和溴化合物；或碘化合物和溴和碘；或溴化合物和碘化合物；或溴和碘和溴化合物和碘化合物。

本发明得到的异氰酸酯根据需要甚至无需上述附加处理就可用于制备没有颜色或仅具有轻微颜色的氨基甲酸乙酯化合物如聚氨酯或其前体。

按照本发明得到的结果特别惊人，因为迄今尚未认识到，在用于制备异氰酸酯的光气中，即使非常痕量的分子或结合溴或碘或上述混合物也足以一种非所需的方式影响产品颜色。

用于制备异氰酸酯的光气通常具有一定含量的分子或结合溴或碘

或上述混合物。分子或结合溴或碘或上述混合物在光气中的含量来自用于制备光气的氯，因为氯通常包含一定比例的溴或碘或两者。溴或碘或两者在氯中的含量一般来自用于生产氯的盐中的相应含量。但迄今认为，存在于氯中的溴或 BrCl 导致在光气合成中形成二溴光气或溴氯光气(类似于由 $\text{CO} + \text{BrF}_3$ 形成 COBrF ；参见 W.Kwasnik 的“无机化学制备手册”，编者：G.Brauer，第 1 卷，第 3 版，Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975, 224 页)。这些化合物会类似地与胺反应形成异氰酸酯和溴化氢(美国专利 2733254)。类似反应也适用于碘。

具有低含量溴或碘或上述混合物并用于本发明的光气可以本领域熟练技术人员已知的各种方式来制备。保证光气中低含量溴或碘或上述混合物的一种可能方法是，例如在制备光气时使用具有相应低含量溴或碘或两者的起始化合物。尤其是，具有合适低含量溴或碘或两者的氯可能适用于此。

制备具有低含量溴或碘或两者的合适氯的方法是本领域熟练技术人员已知的。通常，本发明可使用任何满足上述规定，即包含低于约 50ppm，例如 25ppm 或更低的溴或碘或上述混合物的氯来进行。即，例如可以使用已通过电解工艺或通过 HCl 的氧化，例如通过 Deacon 工艺而制成的氯。US3660261 描述，通过氧化处理用于电解的盐来制备具有特低含量溴的氯。也可通过蒸馏、溴或碘在氯气流中的选择性冷凝或通过能够和溴或碘或两者选择反应的物质进行反应从氯中去除溴或碘或两者，例如描述于 JP0075319。当然也可在氯合成中使用基本上不含溴或碘或其混合物的合适起始原料，例如基本上无溴和无碘的盐或无溴和无碘的 HCl。合适的方法例如描述于 DE-OS1800844、DE-AS1255643 或 DE-A1 19726530。

制备低溴氯的另一可能方法描述于乌尔曼工业化学百科全书 (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry)，第 5 版，A6 卷，463 页和 465 页上的图 70：如果富含溴的气态氯用贫溴液体氯进行逆流洗涤，纯化的氯气是贫溴的，而液氯则富溴。为了起动该装置，需要供给足够量的贫溴液氯；随后，所得贫溴的氯分流可进行液化并

用于洗涤较富溴的氯。该工艺在包含常用于分离的内部装置，例如塔板、无规填充物或有序填充物的塔中进行。所获得的溴或碘或两者的贫化度以对于吸收和蒸馏工艺的常规方式取决于体系压力、流速、浓度和所用的内部装置；因此在给定的所需的溴贫化度下，塔设计纯属一项例行工作。

如此得到的基本上无溴和无碘的氯随后以常规的已知方法转化成光气，例如描述于乌尔曼工业化学百科全书，第3版，13卷，494-500页。

得到具有低含量分子或结合溴或碘或两者的光气的另一方法是从光气本身去除分子和结合溴和碘。在此，原则上同样也可使用所有的常规分离方法，例如蒸馏、吸附和类似方法。就本发明的工艺而言，唯一重要的是遵循分子或结合溴或碘或上述混合物的浓度上限。

在本发明的一个优选实施方案中，使用一种溴或碘或上述混合物的含量低于40ppm、35ppm、30ppm或25ppm或更低，尤其是10ppm或更低的光气。

本发明工艺中的异氰酸酯制备以本领域熟练技术人员已知的一种方式，通过将胺或两种或多种胺的混合物与超化学计量量的光气进行反应而进行。原则上可以采用其中将伯胺或两种或多种伯胺的混合物与光气反应形成一种或多种异氰酸酯基团的所有方法。

在本发明的一个优选实施方案中，本发明工艺，即胺或两种或多种胺的混合物与光气的反应在溶剂或两种或多种溶剂的混合物中进行。

作为溶剂，可以使用所有适用于制备异氰酸酯的溶剂。优选的溶剂是惰性芳族、脂族或脂环族烃或其卤代衍生物。这些溶剂的例子为芳族化合物如一氯苯或二氯苯，例如邻二氯苯、甲苯、二甲苯、萘衍生物如四氢萘或十氢萘、具有约5-12个碳原子的烷烃，如己烷、庚烷、辛烷、壬烷或癸烷、环烷烃如环己烷、惰性酯和惰性醚如乙酸乙酯或乙酸丁酯、四氢呋喃、二噁烷或二苯醚。

至于胺，原则上可以使用所有可与光气适当反应得到异氰酸酯的

伯胺。合适的胺原则上是所有的直链或支链、饱和或不饱和脂族或环脂族或芳族伯一元胺或多元胺，只要这些物质可利用光气转化成异氰酸酯。合适的胺的例子为 1,3-亚丙基二胺、1,4-亚丁基二胺、1,5-五亚甲基二胺、1,6-六亚甲基二胺以及该系列的相应高级同系物、异佛尔酮二胺(IPDA)、环己基二胺、环己基胺、苯胺、苯二胺、对-甲苯胺、1,5-萘二胺、2,4-或 2,6-甲苯二胺或其混合物、4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯甲烷二胺或其混合物、以及上述胺和多元胺的较高分子量同分异构、低聚或聚合衍生物。在本发明的一个优选实施方案中，所用的胺是二苯甲烷二胺系列胺或两种或多种这些胺的混合物。

在经过本发明工艺之后，上述化合物为相应异氰酸酯的形式，例如为 1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、环己基异氰酸酯、环己基二异氰酸酯、苯基异氰酸酯、亚苯基二异氰酸酯、4-甲基苯基异氰酸酯、1,5-亚萘基二异氰酸酯、2,4-或 2,6-甲苯二异氰酸酯或其混合物、4,4'-、2,4'-或 2,2'-二苯甲烷二异氰酸酯或其两种或多种的混合物、或上述异氰酸酯的较高分子量低聚物和聚合物衍生物，或为两种或多种上述异氰酸酯或异氰酸酯混合物的混合物。

在本发明的一个优选实施方案中，所用的胺是同分异构、伯二苯甲烷二胺(MDA)或其低聚物或聚合物衍生物，即，二苯甲烷二胺系列的胺。二苯甲烷二胺、其低聚物或聚合物例如通过苯胺与甲醛的缩合反应而得到。这种低聚胺或聚胺或其混合物也用于本发明的一个优选实施方案。

与上述胺之一或两种或多种这些胺的混合物一起用于本发明的落入上述限制内的低溴和低碘或甚至无溴和无碘光气的反应可在一个或多个步骤中连续或间歇进行。如果进行单步反应，该反应优选在约 60-200℃，例如在约 130-180℃ 下进行。

在本发明的另一实施方案中，该反应可例如分两步进行。此时，在第一步中，光气与胺或两种或多种胺的混合物的反应在约 0-130℃，例如约 20-110℃ 或约 40-70℃ 下进行，使得胺与光气之间的反应进行约 1 分钟至约 2 小时。随后在第二步中，在例如约 1 分钟至约 5 小时

的时间内, 优选在约 1 分钟至约 3 小时的时间内将温度升至约 60-190 °C, 尤其是约 70-170 °C。

在本发明的一个优选实施方案中, 该反应分两步进行。

在反应过程中, 超计大气压可在本发明的另一优选实施方案中施加, 例如最高约 100 巴或更低, 优选约 1-50 巴或约 2-25 巴或约 3-12 巴。但该反应也可在大气压下进行。

在本发明的另一优选实施方案中, 该反应因此在环境压力, 通常约 1 巴下进行。在本发明的另一优选实施方案中, 该反应也可在低于环境压力的压力下进行。

过量光气优选在约 50-180 °C 下在反应之后去除。剩余痕量的溶剂优选在减压下去除, 例如该压力应该为约 500 毫巴或更低, 优选低于 100 毫巴。一般来说, 各种组分按照其沸点顺序进行分离; 也可在单个工艺步骤中分离出不同组分的混合物。

本发明进一步提供了可例如通过本发明方法制成的浅色异氰酸酯。

本发明还提供了可通过本发明方法或通过这种方法制备的异氰酸酯用于制备氨基甲酸乙酯化合物, 尤其是聚氨酯的用途。在本发明的一个优选实施方案中, 本发明异氰酸酯用于生产, 例如以刚性泡沫材料、半刚性泡沫材料、整体泡沫材料和柔性泡沫材料得到的聚氨酯泡沫材料。

本发明通过以下实施例说明。

在所有实施例中, 光气中的溴含量由用于光气合成的氯的溴含量计算。氯的溴含量利用 X-射线荧光分析来测定。

这些实施例中记录的粘度数据是在 25 °C 下在 Lauda CD 20 粘度计上测定的。

实施例 1: MDI 样品的制备:

在 6 升搅拌反应器中, 将溶解在 1.3 升一氯苯中的 100 克聚合 MDA 在大气压下在 50-80 °C 下与溶解在 1.3 升一氯苯中的 200 克光气进行反应。将温度在 1-2 小时内升至约 120 °C, 在此过程中反应形成了异

氰酸酯(125克)。残余光气和一氯苯随后在温和条件(110℃, 100毫巴)下蒸馏掉。将无溶剂的粗MDI样品随后在180℃和10毫巴下后处理45分钟。

实施例1-3的光气化在相同条件下进行。实验的不同之处仅在于光气的溴含量。

实施例 1:

- a. 使用溴含量低于10ppm的光气进行合成。
- b. 使用溴含量为50ppm的光气进行合成。
- c. 使用溴含量为100ppm的光气进行合成。

产物的性能数据在表1中给出。

最终产物的性能数据:

测定如实施例1-3制成的异氰酸酯产物的性能数据。尤其是, 测定通常对于MDI提供的碘颜色值。为此, 将样品(用一氯苯稀释1:5)在光度计(来自Dr. Lange, Berlin)上以IFZ的程序模式进行测定。

表 1: 实施例的性能数据

	光气的溴含量(ppm)	NCO ¹ (%)	IFZ ²
实施例 1	<10	32, 2	18, 9
实施例 2	50	32, 2	24, 1
实施例 3	100	32, 3	28, 6

¹=NCO含量(按照ASTM D 5155来测定)

²=碘颜色值

结果表明在使用低溴氯时对粗MDI颜色的良好减轻作用。

实施例 2:

在一个工业工艺中, 将7.9公吨/小时的粗MDA与20.6公吨/小时的光气在作为工艺溶剂的氯苯中在95℃下在级联的搅拌反应器中反应形成异氰酸酯。将离开光气化体系的混合物按照已有技术脱除光气和氯苯并进行热后处理。随后, 从如此得到的粗MDI中分离出一些单体MDI, 这样得到粘度为约200mPas的聚合MDI。针对该产物测定异氰酸酯性能数据(表2)。

表 2: 实施例 2 的异氰酸酯性能数据

	光气的溴含量(ppm)	NCO(%)	IFZ
实施例 2a	40	31,5	15
实施例 2b	20	31,5	12
实施例 2c	10	31,5	10

实施例 3:

在一个工业工艺中,将 3.3 公吨/小时的粗 MDA 与 9.2 公吨/小时的光气在作为工艺溶剂的氯苯中在底部温度 110℃ 的浮阀塔板塔中反应形成异氰酸酯。过量光气和工艺溶剂随后在 130-180℃ 下在一系列的多个蒸馏塔中蒸馏掉。针对该产物测定异氰酸酯性能数据(表 3)。

表 3: 实施例 3 的异氰酸酯性能数据

	光气的溴含量(ppm)	NCO(%)	IFZ
实施例 3a	120	31,7	26
实施例 3b	70	31,7	18
实施例 3c	30	31,6	13