



(10) 申请公布号 CN 117500782 A

(43) 申请公布日 2024.02.02

(21) 申请号 202280037694.9

(22) 申请日 2022.05.24

(30) 优先权数据

21175682.0 2021.05.25 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2022/064007 2022.05.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/248448 EN 2022.12.01

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国莱茵河畔路德维希港

(72) 发明人 J·弗比特兹 J·P·乔希

K·蒂勒 T·马特科

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

专利代理师 杨月 孙美焕

(51) Int.Cl.

C07C 263/10 (2006.01)

权利要求书3页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备至少一种多异氰酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,该方法包括在第一反应区Z1中制备混合物R1,该混合物R1包含至少一种多胺R(-NH₂)_x,其中x=2或更大;将该混合物R1的至少一部分P1通入储存设备D1中,P1包含R(-NH₂)_x,并将P1在D1中储存一段时间Δt₁;在储存Δt₁后,从D1移出P1的至少一部分P2,P2包含R(-NH₂)_x;将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的R(-NH₂)_x与光气反应,获得包含该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R2;其中Δt₁在1分钟至7天的范围内。

1. 一种用于制备至少一种多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$ 的方法,所述方法包括

(i) 在第一反应区Z1中制备包含至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的混合物R1,其中 $x=2$ 或更大;

(ii) 将所述混合物R1的至少一部分P1通入储存设备D1中,P1包含 $R(-NH_2)_x$,并将P1在D1中储存一段时间 Δt_1 ;

(iii) 在储存 Δt_1 后,从D1移出P1的至少一部分P2,P2包含 $R(-NH_2)_x$,将P2通入反应区Z2中,以及在Z2中,使包含在P2中的 $R(-NH_2)_x$ 与光气反应,获得包含所述至少一种多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$ 的混合物R2;

其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物、甲苯二胺(TDA)、苯二甲胺(XDA)的异构体、二氨基苯的异构体、2,6-二甲代苯胺、萘-1,5-二胺(1,5-NDA)、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷(PDA)、1,6-二氨基己烷(HDA)、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、2,2-二甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺(MPDA)、

2,4,4(或2,2,4)-三甲基-1,6-二氨基己烷(TMDA)、1,3-二氨基环己烷和1,4-二氨基环己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)、2,4-二氨基-1-甲基环己烷或2,6-二氨基-1-甲基环己烷(H6-TDA)、1-氨基-1-甲基-4(3)-氨基甲基环己烷(AMCA)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烷(NBDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,4'-二氨基二环己基甲烷、三氨基环己烷、三(氨基甲基)环己烷、三氨基甲基环己烷、1,8-二氨基-4-(氨基甲基)辛烷、十一烷-1,6,11-三胺、1,7-二氨基-4-(3-氨基丙基)庚烷、1,6-二氨基-3-(氨基甲基)己烷和1,3,5-三(氨基甲基)环己烷,优选地选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物以及甲苯二胺(TDA)。

3. 根据权利要求1或2中任一项所述的方法,其中(i)包括

(i.1) 使伯胺与醛化合物在酸的存在下在第一反应区Z1中反应,获得包含所述伯胺和至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的混合物R0,其中

$x=2$ 或更大;

(i.2) 将所述伯胺与包含在(i.1)中获得的所述混合物R0中的所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 分离,获得包含至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的混合物R1。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中根据(ii)将P1储存在D1中是在黑暗中进行的。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的方法,其中根据(ii)将P1储存在D1中是在气体气氛下进行的,所述气体气氛是惰性气体,优选地氮气。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中在D1中,P1的以 $^{\circ}C$ 计的液相温度 $T(P1)$ 高于包含在P1中的所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的以 $^{\circ}C$ 计的熔点 $M(P1)$,优选地 $T(P1) \geq 5^{\circ}C + M(P1)$,更优选地 $T(P1) \geq 20^{\circ}C + M(P1)$ 。

7. 根据权利要求6所述的方法,其中 $M(P1)$ 为 $80^{\circ}C$,并且在D1中, $T(P1) \geq 85^{\circ}C$,其中优选地 $T(P1) \geq 100^{\circ}C$,其中更优选地 $120^{\circ}C \leq T(P1) \leq 190^{\circ}C$,其中更优选地 $130^{\circ}C \leq T(P1) \leq 180^{\circ}C$,其中更优选地 $135^{\circ}C \leq T(P1) \leq 175^{\circ}C$,更优选地 $140^{\circ}C \leq T(P1) \leq 170^{\circ}C$ 。

8. 根据权利要求6所述的方法,其中当所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 为TDA时, $M(P1)$ 为 100°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 105^\circ\text{C}$,其中优选地 $T(P1) \geq 120^\circ\text{C}$,其中更优选地 $120^\circ\text{C} \leq T(P1) \leq 180^\circ\text{C}$,其中更优选地 $125^\circ\text{C} \leq T(P1) \leq 150^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的方法,其中所述储存设备D1中的压力在0.5巴(绝对压力)至2巴(绝对压力)的范围内,优选地在0.8巴(绝对压力)至1.3巴(绝对压力)的范围内,更优选地在1巴(绝对压力)至1.1巴(绝对压力)的范围内。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的方法,其中 Δt_1 在15分钟至6天的范围内,优选地在45分钟至5天的范围内,更优选地在1小时至4天的范围内,更优选地在2小时至3天的范围内,更优选地在5

小时至1天的范围内,更优选地在7小时至20小时的范围内,更优选地在8小时至16小时的范围内。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的方法,其中根据(iii),在Z2中,使包含在P2中的所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 与光气反应包括

- 优选地在 50°C 至 180°C 范围内、更优选地在 70°C 至 140°C

范围内、更优选地在 80°C 至 120°C 范围内的温度下,将溶剂掺和到包含在P2中的所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 中,并搅拌,获得多胺混合物;

- 使所述多胺混合物与光气在所述反应区Z2中接触并将所述获得的混合物加热至在 90°C 至 140°C 范围内、优选地在 110°C 至 130°C 范围内的温度,获得所述混合物R2。

12. 多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$,其中 $x=2$ 或更大,所述多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$ 能够根据权利要求1至11中任一项所述的方法获得或根据权利要求1至11中任一项所述的方法获得,以用于制备聚氨酯的方法中,

其中所述多异氰酸酯优选地包含至多 500mg/kg 、更优选地至多 450mg/kg 、更优选地至多 400mg/kg 的易水解氯(EHC)含量。

13. 根据权利要求12所述的多异氰酸酯,所述多异氰酸酯的亮度值 L^* 为至少40,优选地在40至100的范围内,更优选地在45至99的范围内,更优选地在55至98的范围内,更优选地在75至95的范围内。

14. 根据权利要求12或13所述的至少一种多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$ 用于制备聚氨酯的用途,其中 $x=2$ 或更大。

15. 一种用于实施根据权利要求1至11中任一项所述的制备至少一种多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$ 的方法的化学品生产单元,所述化学品生产单元包括

- 反应区Z1,所述反应区Z1用于制备所述至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$,其中 $x=2$ 或更大,所述反应区Z1包括

-- 反应装置,所述反应装置用于制备混合物R1;

-- 用于从所述反应区Z1移出所述混合物R1的至少一部分P1的装置;

- 储存设备D1,所述储存设备D1用于将P1储存一段时间 Δt_1 ,其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内;

- 用于从D1移出P1的至少一部分P2的装置,P2包含 $R(-NH_2)_x$;

- 反应区Z2,所述反应区Z2用于制备所述至少一种多异氰酸酯 $R(-NCO)_x$,所述反应区Z2包括

--反应装置,所述反应装置用于使P2与光气反应并获得混合物R2。

用于制备至少一种多异氰酸酯的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法、根据该方法制备的多异氰酸酯R(-NCO)_x以及用于实施用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法的化学产品生产单元。本发明进一步涉及根据该方法制备的多异氰酸酯R(-NCO)_x的用途。

[0002] 多异氰酸酯是用于生产聚氨酯的重要原材料。这些多异氰酸酯特别包括芳族二异氰酸酯和多异氰酸酯,诸如TDI和MDI。它们基本上通过对应的多胺的光气化而生产。

[0003] 胺在单独的设备中通过氢化硝基芳族化合物而生产。在MDI的情况下,所获得的苯胺在另一阶段中与例如甲醛缩合以形成多亚甲基苯基胺(MDA)。

[0004] 此外,光气化是用于制备异氰酸酯的众所周知的方法。因此,在液体光气化方法中,将胺与溶剂混合并与含光气的料流反应以形成异氰酸酯。在反应步骤之后,分离出氯化氢、过量光气和溶剂,获得粗异氰酸酯产物,该粗异氰酸酯产物任选地再次被纯化(TDI)或分离成各种类型的产物(MDI)。这例如公开于US 4 847 408 B、US2004/0260117 A1和EP 2 912010B1中。

[0005] 此外,已知其中将含胺的液体或气体料流与含气体光气料流混合并随后反应的光气化,这公开于例如US 8436204 B2、WO 2013/060836 A和WO 2013/079517A中。

[0006] 异氰酸酯产品的质量必须满足相关规格。MDI的常见质量参数是NCO官能度、易水解和难水解氯的含量、总氯含量和颜色参数。这样的质量参数取决于用于制备异氰酸酯的方法。因此,总是需要提供用于制备多异氰酸酯的改进的方法,该多异氰酸酯表现出改进的质量参数,诸如降低的易水解氯(EHC)和高亮度值(L*)。

[0007] 因此,本发明的一个目的是提供一种用于制备多异氰酸酯的改进的方法,该多异氰酸酯表现出改进的质量参数,诸如降低的易水解氯(EHC)和高亮度值(L*)。令人惊奇地发现,这种多异氰酸酯可以通过本发明的方法获得。

[0008] 因此,本发明涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,该方法包括

[0009] (i) 在第一反应区Z1中制备包含至少一种多胺R(-NH₂)_x的混合物R1,其中x=2或更大;

[0010] (ii) 将混合物R1的至少一部分P1通入储存设备D1中,P1包含R(-NH₂)_x,并将P1在D1中储存一段时间Δt₁;

[0011] (iii) 在储存Δt₁后,从D1移出P1的至少一部分P2,P2包含R(-NH₂)_x;将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的R(-NH₂)_x与光气反应,获得包含该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R2;

[0012] 其中Δt₁在1分钟至7天的范围内。

[0013] 关于(i),优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物、甲苯二胺(TDA)、苯二甲胺(XDA)的异构体、二氨基苯的异构体、2,6-二甲代苯胺、萘-1,5-二胺(1,5-NDA)、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷(PDA)、1,6-二氨基己烷(HDA)、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、2,2-二甲基-1,

5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺(MPDA)、2,4,4(或2,2,4)-三甲基-1,6-二氨基己烷(TMDA)、1,3-二氨基环己烷和1,4-二氨基环己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)、2,4-二氨基-1-甲基环己烷或2,6-二氨基-1-甲基环己烷(H6-TDA)、1-氨基-1-甲基-4(3)-氨基甲基环己烷(AMCA)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烷(NBDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,4'-二氨基二环己基甲烷、三氨基环己烷、三(氨基甲基)环己烷、三氨基甲基环己烷、1,8-二氨基-4-(氨基甲基)辛烷、十一烷-1,6,11-三胺、1,7-二氨基-4-(3-氨基丙基)庚烷、1,6-二氨基-3-(氨基甲基)己烷和1,3,5-三(氨基甲基)环己烷。更优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物以及甲苯二胺(TDA)。

[0014] 优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)以及单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物,更优选地选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)以及单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物。

[0015] 优选地,单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)包括4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷和2,4'-二氨基二苯基甲烷中的一者或多者,更优选地由它们组成。更优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x为4,4'-二氨基二苯基甲烷。因此,本发明优选地涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,其中x=2或更大,该方法包括

[0016] (i) 在第一反应区Z1中制备包含4,4'-二氨基二苯基甲烷的混合物R1;

[0017] (ii) 将混合物R1的至少一部分P1(P1包含4,4'-二氨基二苯基甲烷)通入储存设备D1中,并将P1在D1中储存一段时间 Δt_1 ;

[0018] (iii) 在储存 Δt_1 后,从D1移出P1的至少一部分P2,P2包含4,4'-二氨基二苯基甲烷;将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的4,4'-二氨基二苯基甲烷与光气反应,获得包含至少一种对应的多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R2;

[0019] 其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内。

[0020] 或者,优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x是单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物。因此,本发明优选地涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,该方法包括

[0021] (i) 在第一反应区Z1中制备包含单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物的混合物R1;

[0022] (ii) 将混合物R1的至少一部分P1(P1包含MDA)通入储存设备D1中,并将P1在D1中储存一段时间 Δt_1 ;

[0023] (iii) 在储存 Δt_1 后,从D1移出P1的至少一部分P2(P2包含MDA);将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的MDA与光气反应,获得包含至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x、更优选地MDI的混合物R2;

[0024] 其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内。

[0025] 或者,优选的是,至少一种多胺R(-NH₂)_x为甲苯二胺(TDA)。因此,本发明优选地涉及一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,该方法包括

[0026] (i) 在第一反应区Z1中制备包含甲苯二胺(TDA)的混合物R1;

[0027] (ii) 将混合物R1的至少一部分P1 (P1包含TDA) 通入储存设备D1中,并将P1在D1中储存一段时间 Δt_1 ;

[0028] (iii) 在储存 Δt_1 后,从D1移出P1的至少一部分P2 (P2包含TDA);将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的TDA与光气反应,获得包含至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x、更优选地TDI的混合物R2;

[0029] 其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内。

[0030] 在本发明的上下文中,优选的是,混合物R1的95重量%至100重量%、更优选地98重量%至100重量%、更优选地99重量%至100重量%、更优选地99.5重量%至100重量%由至少一种多胺R(-NH₂)_x组成。

[0031] 优选的是,混合物R1的95重量%至100重量%、更优选地98重量%至100重量%、更优选地99重量%至100重量%、更优选地99.5重量%至100重量%由单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、更优选地4,4'-二氨基二苯基甲烷组成。或者优选的是,混合物R1的95重量%至100重量%、更优选地98重量%至100重量%、更优选地99重量%至100重量%、更优选地99.5重量%至100重量%由MDA、即单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺的混合物组成。或者优选的是,混合物R1的95重量%至100重量%、更优选地98重量%至100重量%、更优选地99重量%至100重量%、更优选地99.5重量%至100重量%由甲苯二胺(TDA)、更优选地2,4-二氨基甲苯(80重量%)和2,6-二氨基甲苯(20重量%)的混合物组成。

[0032] 关于根据(i)的包含至少一种多胺R(-NH₂)_x的混合物R1的制备,应注意,可以使用本领域已知的任何方法。例如,这种方法公开于WO 2017/125302 A1中。

[0033] 关于(i),根据本发明优选的是,该方法包括

[0034] (i.1) 使伯胺与醛化合物在酸的存在下在第一反应区Z1中反应,获得包含伯胺和至少一种多胺R(-NH₂)_x的混合物R0,其中x=2或更大;

[0035] (i.2) 将伯胺与包含在(i.1)中获得的混合物R0中的至少一种多胺R(-NH₂)_x分离,获得包含至少一种多胺R(-NH₂)_x的混合物R1。

[0036] 优选地,(i.1)中的伯胺是苯胺。或者,取决于本领域技术人员想要在(i)中获得的多胺,可以使用不同的起始胺。制备多胺的方法在本领域中详述。

[0037] 优选地,(i.1)中的醛化合物是甲醛。

[0038] 优选地,(i.1)中的酸是盐酸、硫酸和磷酸中的一者或多者,更优选地盐酸。

[0039] 在本发明的上下文中,优选的是,部分P1具有与R1相同的化学和物理组成,并且部分P2具有与P1相同的化学和物理组成。

[0040] 然而,应注意的是,例如在混合物R1随时间以与方法开始时相比不同比率的伯胺与醛制备的情况下,部分P1中所得多胺在进入储存设备时与最初存在的多胺相比将是不同的。

[0041] 在本发明的上下文中,优选的是根据(ii)的储存设备D1是一个或多个储存罐。优选地,储存罐由碳钢、双相钢和不锈钢中的一者或多者制成。

[0042] 优选地,根据(ii)将P1储存在D1中是在黑暗中进行的。

[0043] 优选地,根据(ii)将P1储存在D1中是在气体气氛下进行的,该气体气氛是惰性气体,更优选地氮气。不希望受任何理论束缚,据信这将防止例如包含至少一种多胺的混合物R1的着色。在本发明的上下文中,表述“在气体气氛下”可以与表述“在气体气氛中”互换使

用。

[0044] 优选地,在D1中,P1的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的液相温度 $T(P1)$ 高于包含在P1中的至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的熔点 $M(P1)$,更优选地 $T(P1) \geq 5^{\circ}\text{C} + M(P1)$,更优选地 $T(P1) \geq 20^{\circ}\text{C} + M(P1)$ 。

[0045] 优选地, $M(P1)$ 为 80°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 85^{\circ}\text{C}$,更优选地 $T(P1) \geq 100^{\circ}\text{C}$ 。更优选的是,在D1中, $120^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 190^{\circ}\text{C}$,更优选地 $130^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 180^{\circ}\text{C}$,更优选地 $135^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 175^{\circ}\text{C}$,更优选地 $140^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 170^{\circ}\text{C}$ 。

[0046] 优选地,当至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 是MDA时, $M(P1)$ 为 80°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 85^{\circ}\text{C}$,更优选地 $T(P1) \geq 100^{\circ}\text{C}$ 。更优选地,当至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 是MDA时,在D1中, $120^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 190^{\circ}\text{C}$,更优选地 $130^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 170^{\circ}\text{C}$,更优选地 $135^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 145^{\circ}\text{C}$ 。

[0047] 优选地,当至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 是TDA时, $M(P1)$ 为 100°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 105^{\circ}\text{C}$ 。更优选地,当至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 是TDA时,在D1中, $T(P1) \geq 120^{\circ}\text{C}$,更优选地 $120^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 180^{\circ}\text{C}$,更优选地 $125^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 150^{\circ}\text{C}$,更优选地 $125^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 135^{\circ}\text{C}$ 。

[0048] 优选地,储存设备D1用气体气氛通风,更优选地,气体气氛是惰性气体,更优选地氮气。

[0049] 关于储存设备D1中的压力,优选的是,其在0.5巴(绝对压力)至2巴(绝对压力)的范围内,更优选地在0.8巴(绝对压力)至1.3巴(绝对压力)的范围内,更优选地在1巴(绝对压力)至1.1巴(绝对压力)的范围内。

[0050] 优选地, Δt_1 在15分钟至6天的范围内,更优选地在45分钟至5天的范围内,更优选地在1小时至4天的范围内。

[0051] 更优选的是, Δt_1 在2小时至3天的范围内,更优选地在5小时至1天的范围内,更优选地在7小时至20小时的范围内,更优选地在8小时至16小时的范围内。

[0052] 优选地,根据(iii)移出P1的至少一部分P2包括从储存设备D1泵送至少一部分P2。

[0053] 关于根据(iii)的包含至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 的混合物R2的制备,应注意,可以使用本领域已知的任何方法。例如,这种方法公开于W02013/060836A1中。

[0054] 优选的是,根据(iii),在Z2中,使包含在P2中的至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 与光气反应包括

[0055] -更优选地在 50°C 至 180°C 范围内、更优选地在 70°C 至 140°C 范围内、更优选地在 80°C 至 120°C 范围内的温度下,将溶剂掺和到包含在P2中的至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 中,获得多胺混合物;

[0056] -使多胺混合物与光气在反应区Z2中接触并将所获得的混合物加热至在 90°C 至 140°C 范围内、更优选地在 110°C 至 130°C 范围内的温度,获得混合物R2。

[0057] 优选的是,用静态混合器将溶剂掺和到包含在P2中的至少一种多胺 $R(-\text{NH}_2)_x$ 中。

[0058] 优选地,溶剂选自由以下组成的组:一氯苯、甲苯、邻二氯苯或对二氯苯、三氯苯、氯甲苯、氯二甲苯、氯乙基苯、氯萘、氯联苯、二甲苯、十氢化萘、苯及其两种或更多种的混合物,更优选地选自由以下组成的组:一氯苯、甲苯和邻二氯苯,更优选地一氯苯。

[0059] 优选的是,反应区Z2包括反应器,其中反应器更优选地是搅拌容器、活塞流反应器和反应塔中的一者或多者。

[0060] 优选地,该方法进一步包含

[0061] (iv) 纯化根据 (iii) 获得的混合物R2, 获得纯化的混合物R2 (p), R2包含至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x以及光气、氯化氢和部分溶剂中的一者或多者。

[0062] 优选地, 根据 (iv) 纯化混合物R2包括从R2移出光气、氯化氢和部分溶剂中的一者或多者, 更优选地移出光气、氯化氢和部分溶剂。

[0063] 优选地, 该方法进一步包含

[0064] (v) 从根据 (iv) 获得的纯化混合物R2 (p) 移出溶剂, 获得包含至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R3, 其中混合物R3的80重量%至100重量%、更优选地85重量%至99重量%、更优选地90重量%至98重量%由至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x组成。

[0065] 优选的是, 混合物R3的80重量%至100重量%、更优选地85重量%至99重量%、更优选地90重量%至98重量%由单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、更优选地4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)组成。或者, 优选的是, 混合物R3的80重量%至100重量%、更优选地85重量%至99重量%、更优选地90重量%至98重量%由MDI、即单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物组成。或者, 优选的是, 混合物R3的80重量%至100重量%、更优选地85重量%至99重量%、更优选地90重量%至98重量%由甲苯二异氰酸酯(TDI)、更优选地2,4-TDI(80重量%)和2,6-TDI(20重量%)的混合物组成。

[0066] 优选地, 本发明的方法由(i)、(ii)和(iii)组成, 更优选地由(i)、(ii)、(iii)和(iv)组成, 更优选地由(i)、(ii)、(iii)、(iv)和(v)组成。

[0067] 本发明进一步涉及根据本发明的方法可获得或获得的多异氰酸酯R(-NCO)_x(其中x=2或更大), 以用于制备聚氨酯的方法中。

[0068] 优选地, 多异氰酸酯R(-NCO)_x具有2或更大、更优选地2或3、更优选地2的NCO官能度。

[0069] 优选的是, x=2。

[0070] 优选地, 多异氰酸酯R(-NCO)_x选自由以下组成的组: 单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)、单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二甲苯二异氰酸酯的异构体(XDI)、二异氰酸根合苯的异构体、二甲苯2,6-异氰酸酯、萘1,5-二异氰酸酯(1,5-NDI)、1,4-二异氰酸酯、戊烷1,5-二异氰酸酯(PDI)、己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)、辛烷1,8-二异氰酸酯、壬烷1,9-二异氰酸酯、癸烷1,10-二异氰酸酯、2,2-二甲基戊烷1,5-二异氰酸酯、2-甲基戊烷1,5-二异氰酸酯(MPDI)、2,4,4(或2,2,4)-三甲基己烷1,6-二异氰酸酯(TMDI)、环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)、2,4-或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷(H6-TDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷(AMCI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烷(NBDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、三异氰酸根合环己烷、三(异氰酸根合甲基)环己烷、三异氰酸根合甲基环己烷、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、十一烷1,6,11-三异氰酸酯、1,7-二异氰酸根合-4-(3-异氰酸根合丙基)庚烷、1,6-二异氰酸根合-3-(异氰酸根合甲基)己烷和1,3,5-三(异氰酸根合甲基)环己烷, 更优选地选自由以下组成的组: 单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)、单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物和甲苯二异氰酸酯

(TDI)。

[0071] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)以及单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物,更优选地选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)以及单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物。

[0072] 优选地,单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)包括4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI)、2,2'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,2'-MDI)和2,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,4'-MDI)中的一者或多者,更优选地4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI),更优选地由它们组成。更优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI),其包括4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI)、2,2'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,2'-MDI)和2,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,4'-MDI)中的一者或多者,更优选地4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI),更优选地由它们组成。更优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI)。

[0073] 或者,优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是MDI,即单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物。

[0074] 或者,优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是TDI,即2,4-TDI(80重量%)和2,6-TDI(20重量%)的混合物。

[0075] 在本发明的上下文中,优选的是,基于多异氰酸酯的总重量,多异氰酸酯R(-NCO)_x的NCO含量在10重量%至60重量%范围内,更优选地在20重量%至55重量%范围内。

[0076] 更优选的是,基于多异氰酸酯的总重量,多异氰酸酯R(-NCO)_x的NCO含量在25重量%至35重量%范围内,优选地在30重量%至35重量%范围内。

[0077] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是MDI,即单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物,并且基于多异氰酸酯的总重量,其NCO含量在25重量%至34重量%范围内,优选地在30重量%至33.6重量%范围内。

[0078] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x包含至多500mg/kg、更优选地至多450mg/kg、更优选地至多400mg/kg的易水解氯(EHC)含量,该EHC优选地根据ASTM D4667-87测定。

[0079] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是MDI,即单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯的混合物,并且它包含至多500mg/kg、更优选地至多450mg/kg、更优选地至多400mg/kg的易水解氯(EHC)含量,该EHC优选地根据ASTM D4667-87测定。

[0080] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x的亮度值L*为至少40、更优选地在40至100范围内、更优选地在45至99范围内、更优选地在55至98范围内、更优选地在75至95范围内,亮度值L*优选地根据ASTM D7133-16测定。

[0081] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x为4,4'-MDI且其亮度值L*为至少40、更优选地在40至100范围内、更优选地在45至99范围内、更优选地在45至80范围内,亮度值L*优选地根据ASTM D7133-16测定。

[0082] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是MDI(如前述定义的混合物)并且其亮度值L*为至少40、更优选地在40至100范围内、更优选地在45至99范围内、更优选地在55至98范围内、更优选地在75至95范围内,亮度值L*优选地根据ASTM D7133-16测定。

[0083] 优选的是,当多异氰酸酯是TDI(如前述定义的混合物)时,基于多异氰酸酯的总重量,该多异氰酸酯的NCO含量在40重量%至50重量%范围内,更优选地在45重量%至50重量%范围内。优选的是,多异氰酸酯是TDI,即2,4-TDI(80重量%)和2,6-TDI(20重量%)的混合物。

[0084] 优选的是,多异氰酸酯R(-NCO)_x是TDI(如前述定义的混合物)并且其亮度值L*为至少40、更优选地在40至100范围内、更优选地在45至99范围内、更优选地在55至98范围内、更优选地在75至95范围内,亮度值L*优选地根据ASTM D7133-16测定。

[0085] 本发明进一步涉及根据本发明的至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x用于制备聚氨酯的用途,其中x=2或更大。

[0086] 本发明进一步涉及用于实施根据本发明制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法的化学品生产单元,该化学品生产单元包括

[0087] -反应区Z1,该反应区Z1用于制备至少一种多胺R(-NH₂)_x,其中x=2或更大,该反应区Z1包括

[0088] --反应装置,该反应装置用于制备混合物R1;

[0089] --用于从反应区Z1移出该混合物R1的至少一部分P1的装置;

[0090] -储存设备D1,该储存设备D1用于将P1储存一段时间 Δt_1 ,其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内;

[0091] -用于从D1移出P1的至少一部分P2的装置,P2包含R(-NH₂)_x;

[0092] -反应区Z2,该反应区Z2用于制备该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x,该反应区Z2包括

[0093] --反应装置,该反应装置用于使P2与光气反应并获得混合物R2。

[0094] 本发明通过由所指示的依赖关系和反向引用产生的以下一组实施方案和实施方案的组合进一步说明。特别地,应注意,在提及实施方案范围的每种情况下,例如在术语如“实施方案1至5中的任一个实施方案的方法”的背景中,该范围内的每个实施方案意味着被本领域技术人员明确公开,即,该术语的措辞应被本领域技术人员理解为与“实施方案1、2、3、4和5中的任一个实施方案的方法”同义。此外,应明确注意,该以下一组实施方案表示针对本发明的优选方面的一般描述的适当结构化的部分,且因此适当地支持但不表示本发明的权利要求。

[0095] 1.一种用于制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法,该方法包括

[0096] (i)在第一反应区Z1中制备包含至少一种多胺R(-NH₂)_x的混合物R1,其中x=2或更大;

[0097] (ii)将该混合物R1的至少一部分P1通入储存设备D1中,P1包含R(-NH₂)_x,并将P1在D1中储存一段时间 Δt_1 ;

[0098] (iii)在储存 Δt_1 后,从D1移出P1的至少一部分P2,P2包含R(-NH₂)_x;将P2通入反应区Z2中;以及在Z2中,使包含在P2中的R(-NH₂)_x与光气反应,获得包含该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R2;

[0099] 其中 Δt_1 在1分钟至7天的范围内。

[0100] 2.根据实施方案1所述的方法,其中该至少一种多胺R(-NH₂)_x选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基

二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物、甲苯二胺(TDA)、苯二甲胺(XDA)的异构体、二氨基苯的异构体、2,6-二甲代苯胺、萘-1,5-二胺(1,5-NDA)、1,4-二氨基丁烷、1,5-二氨基戊烷(PDA)、1,6-二氨基己烷(HDA)、1,8-二氨基辛烷、1,9-二氨基壬烷、1,10-二氨基癸烷、2,2-二甲基-1,5-二氨基戊烷、2-甲基-1,5-戊二胺(MPDA)、2,4,4(或2,2,4)-三甲基-1,6-二氨基己烷(TMDA)、1,3-二氨基环己烷和1,4-二氨基环己烷、1-氨基-3,3,5-三甲基-5-氨基甲基环己烷(IPDA)、2,4-二氨基-1-甲基环己烷或2,6-二氨基-1-甲基环己烷(H6-TDA)、1-氨基-1-甲基-4(3)-氨基甲基环己烷(AMCA)、1,3-双(氨基甲基)环己烷、1,4-双(氨基甲基)环己烷、双(氨基甲基)降冰片烷(NBDA)、4,4'-二氨基二环己基甲烷、2,4'-二氨基二环己基甲烷、三氨基环己烷、三(氨基甲基)环己烷、三氨基甲基环己烷、1,8-二氨基-4-(氨基甲基)辛烷、十一烷-1,6,11-三胺、1,7-二氨基-4-(3-氨基丙基)庚烷、1,6-二氨基-3-(氨基甲基)己烷和1,3,5-三(氨基甲基)环己烷,优选地选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)、单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物以及甲苯二胺(TDA)。

[0101] 3. 根据实施方案2所述的方法,其中该至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)、多亚甲基多亚苯基多胺(pMDA)以及单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物,优选地选自自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)以及单体亚甲基二亚苯基二胺和多亚甲基多亚苯基多胺(MDA)的混合物。

[0102] 4. 根据实施方案3或4所述的方法,其中该单体亚甲基二亚苯基二胺(mMDA)包括4,4'-二氨基二苯基甲烷、2,2'-二氨基二苯基甲烷和2,4'-二氨基二苯基甲烷中的一者或多者,优选地由它们组成。

[0103] 5. 根据实施方案4所述的方法,其中该至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 为4,4'-二氨基二苯基甲烷。

[0104] 6. 根据实施方案1至5中任一项所述的方法,其中该混合物R1的95重量%至100重量%、优选地98重量%至100重量%、更优选地99重量%至100重量%、更优选地99.5重量%至100重量%由该至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 组成。

[0105] 7. 根据实施方案1至6中任一项所述的方法,其中该部分P1具有与R1相同的化学和物理组成,并且该部分P2具有与P1相同的化学和物理组成。

[0106] 8. 根据实施方案1到7中任一项所述的方法,其中(i)包括

[0107] (i.1) 使伯胺与醛化合物在酸的存在下在第一反应区Z1中反应,获得包含该伯胺和至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的混合物R0,其中 $x=2$ 或更大;

[0108] (i.2) 将该伯胺与包含在(i.1)中获得的该混合物R0中的该至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 分离,获得包含至少一种多胺 $R(-NH_2)_x$ 的混合物R1。

[0109] 9. 根据实施方案8所述的方法,就实施方案8取决于实施方案3至5中任一项而言,其中(i.1)中的该伯胺是苯胺。

[0110] 10. 根据实施方案8或9所述的方法,就实施方案8取决于实施方案3至5中任一项而言,其中(i.1)中的该醛化合物是甲醛。

[0111] 11. 根据实施方案8至10中任一项所述的方法,就实施方案8取决于实施方案3至5中任一项而言,其中(i.1)中的该酸是盐酸、硫酸和磷酸中的一者或多者,优选地盐酸。

[0112] 12. 根据实施方案1至11中任一项所述的方法,其中根据(ii)的该储存设备D1是一个或多个储存罐。

[0113] 13. 根据实施方案1至12中任一项所述的方法,其中根据(ii)将P1储存在D1中是在黑暗中进行的。

[0114] 14. 根据实施方案1至13中任一项所述的方法,其中根据(ii)将P1储存在D1中是在气体气氛下进行的,该气体气氛是惰性气体,优选地氮气。

[0115] 15. 根据实施方案1至14中任一项所述的方法,其中在D1中,P1的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的液相温度 $T(P1)$ 高于包含在P1中的该至少一种多胺 $\text{R}(-\text{NH}_2)_x$ 的以 $^{\circ}\text{C}$ 计的熔点 $M(P1)$,优选地 $T(P1) \geq 5^{\circ}\text{C} + M(P1)$,更优选地 $T(P1) \geq 20^{\circ}\text{C} + M(P1)$ 。

[0116] 16. 根据实施方案15所述的方法,其中 $M(P1)$ 为 80°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 85^{\circ}\text{C}$,其中优选地 $T(P1) \geq 100^{\circ}\text{C}$,其中更优选地 $120^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 190^{\circ}\text{C}$,其中更优选地 $130^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 180^{\circ}\text{C}$,其中更优选地 $135^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 175^{\circ}\text{C}$,更优选地 $140^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 170^{\circ}\text{C}$ 。

[0117] 17. 根据实施方案15所述的方法,当该至少一种多胺 $\text{R}(-\text{NH}_2)_x$ 为TDA时,其中 $M(P1)$ 为 100°C ,并且在D1中, $T(P1) \geq 105^{\circ}\text{C}$,其中优选地 $T(P1) \geq 120^{\circ}\text{C}$,其中更优选地 $120^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 180^{\circ}\text{C}$,其中更优选地 $125^{\circ}\text{C} \leq T(P1) \leq 150^{\circ}\text{C}$ 。

[0118] 18. 根据实施方案1至17中任一项所述的方法,其中该储存设备D1用气体气氛通风,优选地其中该气体气氛是惰性气体,更优选地氮气。

[0119] 19. 根据实施方案1至18中任一项所述的方法,其中该储存设备D1中的压力在0.5巴(绝对压力)至2巴(绝对压力)的范围内,优选地在0.8巴(绝对压力)至1.3巴(绝对压力)的范围内,更优选地在1巴(绝对压力)至1.1巴(绝对压力)的范围内。

[0120] 20. 根据实施方案1至19中任一项所述的方法,其中 Δt_1 在15分钟至6天的范围内,优选地在45分钟至5天的范围内,更优选地在1小时至4天的范围内。

[0121] 21. 根据实施方案20所述的方法,其中 Δt_1 在2小时至3天的范围内,优选地在5小时至1天的范围内,更优选地在7小时至20小时的范围内,更优选地在8小时至16小时的范围内。

[0122] 22. 根据实施方案1至21中任一项所述的方法,其中根据(iii)移出P1的至少一部分P2包括从该储存设备D1泵送该至少一部分P2。

[0123] 23. 根据实施方案1至22中任一项所述的方法,其中根据(iii),在Z2中,使包含在P2中的该至少一种多胺 $\text{R}(-\text{NH}_2)_x$ 与光气反应包括

[0124] -优选地在 50°C 至 180°C 范围内、更优选地在 70°C 至 140°C 范围内、更优选地在 80°C 至 120°C 范围内的温度下,将溶剂掺和到包含在P2中的该至少一种多胺 $\text{R}(-\text{NH}_2)_x$ 中,并搅拌,获得多胺混合物;

[0125] -使该多胺混合物与光气在该反应区Z2中接触并将该获得的混合物加热至在 90°C 至 140°C 范围内、优选地在 110°C 至 130°C 范围内的温度,获得该混合物R2。

[0126] 24. 根据实施方案23所述的方法,其中该溶剂选自由以下组成的组:一氯苯、甲苯、邻二氯苯或对二氯苯、三氯苯、氯甲苯、氯二甲苯、氯乙基苯、氯萘、氯联苯、二甲苯、十氢化萘、苯及其两种或更多种的混合物,优选地选自由由以下组成的组:一氯苯、甲苯和邻二氯苯,更优选地一氯苯。

[0127] 26. 根据实施方案1至25中任一项所述的方法,其中该反应区Z2包括反应器,其中

该反应器优选地是搅拌容器、活塞流反应器和反应塔中的一者或多者。

[0128] 27. 根据实施方案1至26中任一项所述的方法,该方法进一步包括

[0129] (iv) 纯化根据 (iii) 获得的该混合物R2,获得纯化的混合物R2 (p), R2包含该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x以及光气、氯化氢和部分溶剂中的一者或多者。

[0130] 28. 根据实施方案27所述的方法,其中根据 (iv) 纯化该混合物R2包括从R2移出光气、氯化氢和部分溶剂中的一者或多者,优选地移出光气、氯化氢和部分溶剂。

[0131] 29. 根据实施方案27或28所述的方法,该方法进一步包括

[0132] (v) 从根据 (iv) 获得的该纯化混合物R2 (p) 移出该溶剂,获得包含该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的混合物R3,其中该混合物R3的80重量%至100重量%、优选地85重量%至99重量%、更优选地90重量%至98重量%由该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x组成。

[0133] 30. 根据实施方案1至29中任一项所述的方法,该方法由 (i)、(ii) 和 (iii) 组成,优选地由 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 组成,更优选地由 (i)、(ii)、(iii)、(iv) 和 (v) 组成。

[0134] 31. 多异氰酸酯R(-NCO)_x,其中x=2或更大,该多异氰酸酯R(-NCO)_x能够根据实施方案1至30中任一项所述的方法获得或根据实施方案1至30中任一项所述的方法获得,以用于制备聚氨酯的方法中。

[0135] 32. 根据实施方案31所述的多异氰酸酯,该多异氰酸酯的NCO官能度为2或更大,优选地2或3,更优选地2。(x=2)

[0136] 33. 根据实施方案31或32所述的多异氰酸酯,该多异氰酸酯选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)、单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物、甲苯二异氰酸酯(TDI)、二甲苯二异氰酸酯的异构体(XDI)、二异氰酸根合苯的异构体、二甲苯2,6-异氰酸酯、萘1,5-二异氰酸酯(1,5-NDI)、1,4-二异氰酸酯、戊烷1,5-二异氰酸酯(PDI)、己烷1,6-二异氰酸酯(HDI)、辛烷1,8-二异氰酸酯、壬烷1,9-二异氰酸酯、癸烷1,10-二异氰酸酯、2,2-二甲基戊烷1,5-二异氰酸酯、2-甲基戊烷1,5-二异氰酸酯(MPDI)、2,4,4(或2,2,4)-三甲基己烷1,6-二异氰酸酯(TMDI)、环己烷1,3-和1,4-二异氰酸酯、1-异氰酸根合-3,3,5-三甲基-5-异氰酸根合甲基环己烷(IPDI)、2,4-或2,6-二异氰酸根合-1-甲基环己烷(H6-TDI)、1-异氰酸根合-1-甲基-4(3)-异氰酸根合甲基环己烷(AMCI)、1,3-双(异氰酸根合甲基)环己烷、1,4-双(异氰酸根合甲基)环己烷、双(异氰酸根合甲基)降冰片烷(NBDI)、4,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、2,4'-二异氰酸根合二环己基甲烷、三异氰酸根合环己烷、三(异氰酸根合甲基)环己烷、三异氰酸根合甲基环己烷、1,8-二异氰酸根合-4-(异氰酸根合甲基)辛烷、十一烷1,6,11-三异氰酸酯、1,7-二异氰酸根合-4-(3-异氰酸根合丙基)庚烷、1,6-二异氰酸根合-3-(异氰酸根合甲基)己烷和1,3,5-三(异氰酸根合甲基)环己烷,优选地选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)、单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物和甲苯二异氰酸酯(TDI)。

[0137] 34. 根据实施方案33所述的多异氰酸酯,该多异氰酸酯选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)、多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(pMDI)以及单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物,优选地选自由以下组成的组:单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)

[0138] 以及单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯和多亚甲基多亚苯基多异氰酸酯(MDI)的混合物。

[0139] 35. 根据实施方案34所述的多异氰酸酯,其中该单体亚甲基二亚苯基二异氰酸酯(mMDI)包括4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-

[0140] MDI)、2,2'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,2'-MDI)和2,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(2,4'-MDI)中的一者或多者,优选地4,4'-亚甲基(二苯基二异氰酸酯)(4,4'-MDI),优选地由它们组成。

[0141] 36. 根据实施方案31至35中任一项所述的多异氰酸酯,基于该多异氰酸酯的总重量,该多异氰酸酯的NCO含量在10重量%至60重量%的范围内,优选地在20重量%至55重量%的范围内。

[0142] 37. 根据实施方案36所述的多异氰酸酯,基于该多异氰酸酯的总重量,该多异氰酸酯的NCO含量在25重量%至35重量%的范围内,优选地在30重量%至35重量%的范围内。

[0143] 38. 根据实施方案34至37中任一项所述的多异氰酸酯,该多异氰酸酯包含至多500mg/kg、更优选地至多450mg/kg、优选地至多400mg/kg的易水解氯(EHC)含量,该EHC优选地根据ASTMD4667-87测定。

[0144] 39. 根据实施方案34至38中任一项所述的多异氰酸酯,该多异氰酸酯的亮度值L*为至少40、优选地在40至100的范围内、更优选地在45至99的范围内、更优选地在55至98的范围内、更优选地在75至95的范围内,该亮度值L*优选地根据ASTM D7133-16测定。

[0145] 40. 根据实施方案36所述的多异氰酸酯,当该多异氰酸酯是TDI时,基于该多异氰酸酯的总重量,该多异氰酸酯的NCO含量在40重量%至50重量%的范围内,优选地在45重量%至50重量%的范围内。

[0146] 41. 根据实施方案31至40中任一项所述的至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x用于制备聚氨酯的用途,其中x=2或更大。

[0147] 42. 一种用于实施根据实施方案1至30中任一项所述的制备至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x的方法的化学品生产单元,该化学品生产单元包括

[0148] -反应区Z1,该反应区Z1用于制备该至少一种多胺R(-NH₂)_x,其中x=2或更大,该反应区Z1包括

[0149] --反应装置,该反应装置用于制备混合物R1;

[0150] --用于从该反应区Z1移出该混合物R1的至少一部分P1的装置;

[0151] -储存设备D1,该储存设备D1用于将P1储存一段时间Δt₁,其中Δt₁在1分钟至7天的范围内;

[0152] -用于从D1移出P1的至少一部分P2的装置,P2包含R(-NH₂)_x;

[0153] -反应区Z2,该反应区Z2用于制备该至少一种多异氰酸酯R(-NCO)_x,该反应区Z2包括

[0154] --反应装置,该反应装置用于使P2与光气反应并获得混合物R2。

[0155] 应明确注意,上述一组实施方案表示针对本发明的优选方面的一般描述的适当结构化的部分,且因此适当地支持但不表示本发明的权利要求。

[0156] 在本发明的上下文中,术语“X是A、B和C中的一者或多者”,其中X是给定的特征并且A、B和C中的每一者代表该特征的具体实现,应理解为公开了X是A、或B、或C、或A和B、或A

和C、或B和C、或A和B和C。在这点上,应注意,技术人员能够将上述抽象术语转化成具体示例,例如其中X是化学元素并且A、B和C是诸如Li、Na和K的具体元素,或者X是温度并且A、B和C是诸如10℃、20℃和30℃的具体温度。在这点上,进一步注意到本领域技术人员能够将上述术语扩展到该特征的较少具体实现,例如“X是A和B中的一者或多个”者,公开了X是A、或B、或A和B,或者扩展到该特征的更具体实现,例如“X是A、B、C和D中的一者或多者”,公开了X是A、或B、或C、或D、或A和B、或A和C、或A和D、或B和C、或B和D、或C和D、或A和B和C、或A和B和D、或B和C和D、或A和B和C和D。

[0157] 本发明通过以下实施例1和图1和图2来进一步说明。

实施例

[0158] 实施例1用于生产多异氰酸酯的方法/性质比较(实验室实验)

[0159] 将4,4'-亚甲基二苯胺(4,4'-MDA)在黑暗中在两个不同温度(即140℃和170℃)下在不存在空气的情况下储存总共12周。在不同的储存阶段(0周、1周、4周和12周)之后,移出储存的MDA样品的部分并将其转化成对应的异氰酸酯。

[0160] 为此,在每个不同的储存阶段之后,将100g MDA溶解在1200g单氯苯(MCB)中并在约50℃下经1小时计量加入搅拌的2.7L反应器中,其中将200g光气和1200g MCB的溶液放置于回流下。在计量加入期间,形成悬浮液,其在加热至120℃后澄清。

[0161] 部分冷却后,通过抽空从包含亚甲基二异氰二苯基酸酯(MDI)的混合物中移除HCl、光气和部分有机溶剂。

[0162] 在上述移除之后,将所获得的包含MDI的混合物排出并填充到旋转蒸发器中,其中首先在50毫巴和100℃下分离出溶剂,并且稍后在20毫巴和180℃下分离出溶剂。此外,根据本领域众所周知的方法进行脱氯步骤,获得MDI料流。

[0163] NCO数、易水解氯(EHC)和亮度值(L*)由所得的MDI样品(a-h)测定。EHC根据ASTM D4667-87测定,并且亮度值L*根据ASTM D7133-16测定。仅暴露1周后,该值显示质量参数的显著劣化、EHC的增加和L*的降低。

[0164] 表1

样品	储存时间(Δt)/储存 T℃	亮度值 L*	EHC (mg/kg)
a (参考)	0 小时/140	62	130
b (参考)	0 小时/170	69	220
c (本发明)	7 天/140	48	440
d (本发明)	7 天/170	45	430
e (对比)	4 周/140	42	610
f (对比)	4 周/170	36	-
g (对比)	12 周/140	28	670
h (对比)	12 周/170	21	930

附图说明

[0166] 图1显示了在各种储存时间,即0周、1周、4周和12周后获得的4,4'-MDI测定的亮度值L*。

[0167] 图2显示了在各种储存时间、即0周、1周、4周和12周后获得的4,4'-MDI测定的EHC含量。

[0168] 引用的文献

[0169] -US 4 847 408 B

[0170] -US2004/0260117 A1

[0171] -EP 2 912 010 B1

[0172] -US 8436204 B2

[0173] -WO 2013/060836 A

[0174] -WO 2013/079517 A

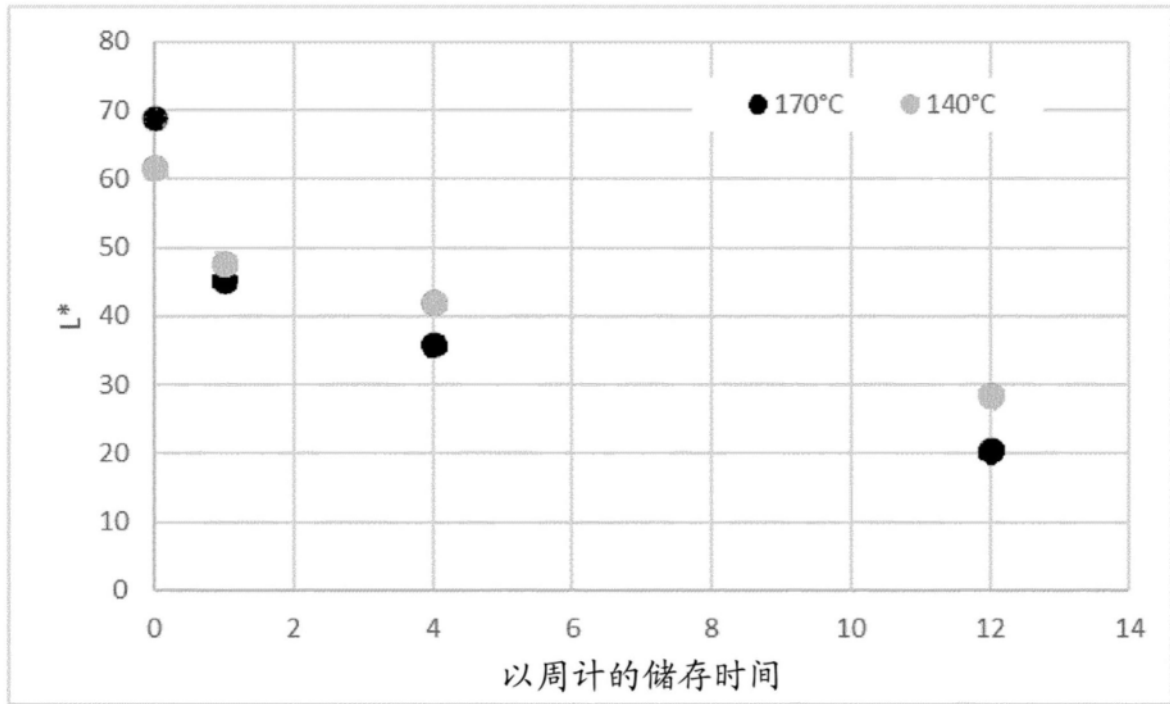


图1

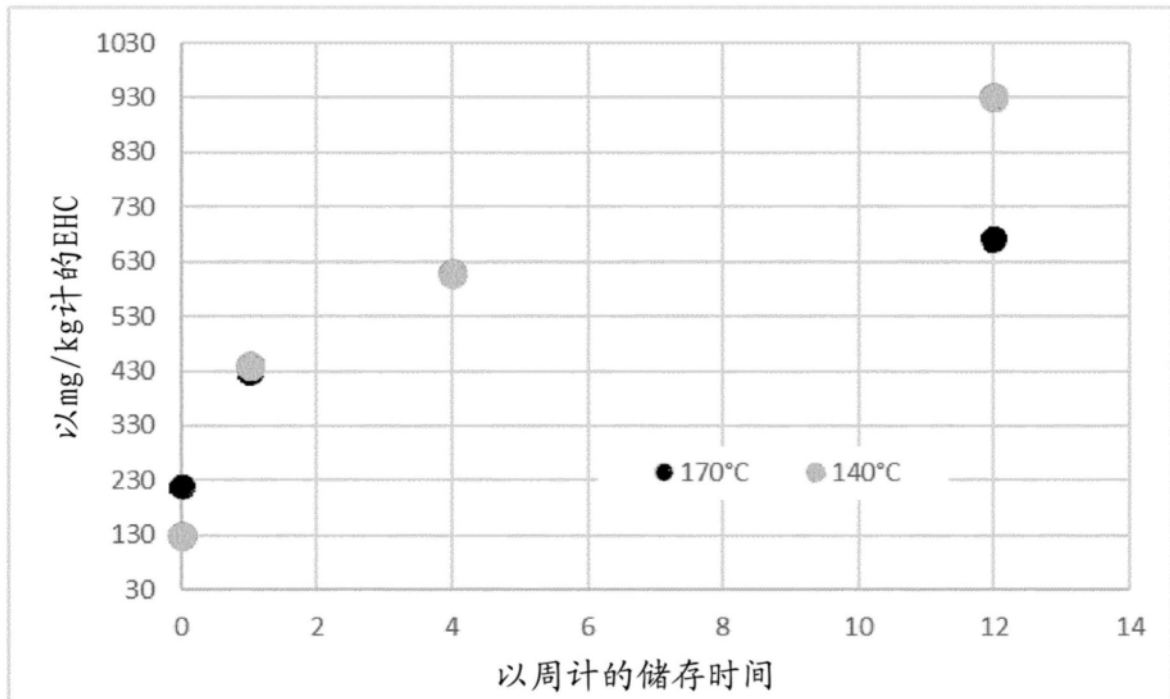


图2