

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C209/78

C07C263/10 C07C211/50

C07C265/14



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99802766.9

[45] 授权公告日 2004 年 5 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1151119C

[22] 申请日 1999.1.26 [21] 申请号 99802766.9

[30] 优先权

[32] 1998. 2. 7 [33] DE [31] 19804915.3

[86] 国际申请 PCT/EP1999/000472 1999.1.26

[87] 国际公布 WO1999/040059 德 1999.8.12

[85] 进入国家阶段日期 2000.8.7

[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 E·斯特罗夫 J·加克伯斯

W·斯菲尔特 H·V·施瓦茨

O·施威尔 V·萨尔 U·番泽尔

审查员 杨永明

[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 3 页 说明书 13 页 附图 2 页

[54] 发明名称 制备亚甲基二苯胺和亚甲基二(异氰酸苯酯)的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种在酸催化剂的存在下通过苯胺与甲醛的反应来制备亚甲基二苯胺的方法, 包括: 在半连续工艺中, 将苯胺与或有或无的酸催化剂一起加入, 将甲醛与或有或无的酸催化剂一起由混合元件加料到其中循环有苯胺和或有或无的酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中, 然后在加入占欲加入甲醛总量的至少 50% 之后, 将反应混合物加热至 75℃ 以上。此外, 本发明涉及一种通过将如此得到的胺进行光气化来制备多异氰酸酯的方法、以及通过该方法得到的多异氰酸酯。

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

1. 一种在酸催化剂的存在下通过苯胺与甲醛的反应来制备亚甲基二苯胺的方法, 包括: 在半连续工艺中, 将苯胺与或有或无的酸催化剂一起加入, 将甲醛与或有或无的酸催化剂一起由混合元件加料到其中循环有苯胺和或有或无的酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中, 然后在加入占欲加入甲醛总量的至少 50% 之后, 将反应混合物加热至 75℃ 以上。

2. 根据权利要求 1 所要求的方法, 其中: 在 20-75℃ 的回路中的反应混合物温度下加入甲醛, 直到加入量为欲加入甲醛总量的至少 50%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所要求的方法, 其中苯胺与酸催化剂的摩尔比为 1:0.6-1:0.01。

4. 根据权利要求 1-3 之一所要求的方法, 其中苯胺与欲加入甲醛总量的摩尔比为 1.7:1-7.2:1。

5. 根据权利要求 1-4 之一所要求的方法, 其中所述甲醛通过喷嘴或反应混合泵加入所述回路中。

6. 根据权利要求 1-5 之一所要求的方法, 其中所述反应在包括以下部件的装置中进行:

- 1: 用于苯胺和酸催化剂的加料管线,
- 2: 用于甲醛的加料管线,
- 3: 至少一个反应混合泵或喷嘴, 甲醛由其加入装置中,
- 4: 至少一个反应器, 它有或没有以下部件:
- 5: 用于混合反应混合物的设备,
- 6: 起始自反应器的导管体系, 可使反应混合物进行循环,
- 7: 用于加热反应混合物的设备, 和
- 8: 可有可无的泵, 用于在(6)中循环反应混合物, 以及
- 9: 至少一个用于取出反应混合物的接头。

7. 一种通过将亚甲基二苯胺光气化来制备多异氰酸酯的方法, 其中所述亚甲基二苯胺是在酸催化剂的存在下通过苯胺与甲醛反应制得的,

其特征在于,在半连续工艺中,将苯胺与或有或无的酸催化剂一起加入,将甲醛与或有或无的酸催化剂一起由混合元件加料到其中循环有苯胺和或有或无的酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中,然后在加入占欲加入甲醛总量的至少 50% 之后,将反应混合物加热至 75℃ 以上。

8. 根据权利要求 7 的制备亚甲基二(异氰酸苯酯)MDI 的方法,包括:在 50-150℃ 的温度和 0.5-10 巴的压力下,在惰性溶剂的存在或不存在下,将亚甲基二苯胺进行光气化。

9. 根据权利要求 8 的方法,其中对通过光气化制成的所述粗 MDI 这样进行纯化,即,将光气和可能的溶剂在第一纯化步骤中去除,然后将所需单体 MDI, 2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-MDI 和/或包含至少两种这类异构体的混合物通过蒸馏和/或通过结晶而分离出来。

10. 一种制备亚甲基二(异氰酸苯酯)的方法,包括:在半连续工艺中,加入苯胺和酸催化剂,其中苯胺与酸催化剂的摩尔比为 1:0.6-1:0.01;将甲醛由喷嘴或反应混合泵加入其中在 20-75℃ 的温度下循环有苯胺和酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中;在加入占欲加入甲醛总量的至少 50% 之后,将该反应混合物在 75℃ 以上的温度下加热至少 0.2 小时,其中所加苯胺与欲加入甲醛总量的摩尔比为 1.7:1-7.2:1;中和所得的亚甲基二苯胺,分离出水和苯胺,将纯化亚甲基二苯胺在 50-150℃ 的温度以及 0.5-10 巴的压力下,在惰性溶剂的存在或不存在下进行光气化;在低于 150℃ 的温度下,可能在真空或加入惰性气体的条件下,从粗 MDI 中去除光气、HCl 和可能的溶剂;然后,在小于或等于 190℃ 的温度下,从异氰酸酯中分离出溶剂,然后通过 2-50 毫巴的压力以及 150-250℃ 的温度下进行蒸馏和/或通过结晶而分离出 2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-MDI 和/或包含至少两种这类异构体的混合物。

11. 一种制备包含单体 MDI 和聚合 MDI 的粗 MDI 的方法,其中:在半连续工艺中,加入苯胺和酸催化剂,其中苯胺与酸催化剂的摩尔比为 1:0.6-1:0.01;将甲醛由喷嘴或反应混合泵加入其中在 20-75℃ 的温度下循环有苯胺和酸催化剂的回路中;在完全加入甲醛之后,将反应混合物转移到储存容器中,在 65-100℃ 的温度下加热 0.1-120 分钟,然后将

反应混合物在 105-150℃ 的温度下, 在反应器中加热 0.2-48 小时, 将该反应混合物在 60-110℃ 的温度下中和, 通过相分离而分离出水相, 通过蒸馏从有机相中分离出未反应的苯胺; 将包含单体 MDA 和聚合 MDA 的纯化的粗 -MDA 在惰性溶剂的存在下, 在 50-150℃ 的温度和 0.5-10 巴的压力下进行光气化, 在 50-149℃ 的温度下从工艺产物, 粗 MDI 中去除光气、HCl 和可能的溶剂, 然后在 150-209℃ 的温度下分离出溶剂或溶剂和含氯化合物。

12. 一种制备聚合 MDI 的方法, 其中按照权利要求 11 制备粗 MDI, 且在 2-50 毫巴的压力和 150-250℃ 的温度下通过蒸馏从粗 MDI 中分离单体 MDI。

13. 一种制备单体 MDI 的方法, 其中按照权利要求 11 制备粗 MDI, 且在 2-50 毫巴的压力和 150-250℃ 的温度下通过蒸馏从粗 MDI 中分离出单体 MDI。

制备亚甲基二苯胺和亚甲基二(异氰酸苯酯)的方法

本发明涉及一种通过苯胺与甲醛在酸催化剂存在下的反应来制备亚甲基二苯胺的方法、可通过该方法得到的包含亚甲基二苯胺的混合物、通过光气化包含亚甲基二苯胺的这些混合物来制备多异氰酸酯的方法、以及通过这种方式得到的多异氰酸酯。

亚甲基二苯胺(以下也称作MDA)的制备一般是已知的,通常在酸催化剂的存在下,通过苯胺与甲醛的连续或间歇反应来进行。在该反应中,主产物为4,4'-MDA,而非所需的副产物N-甲基-MDA只是少量形成。该副产物是不利的,尤其是在MDA与光气在制备也称作MDI的亚甲基二(异氰酸苯酯)的随后反应中,因为N-甲基-MDA是MDI中氯化副产物的前体化合物,因此尽可能寻求降低MDI中的氯含量。

为了降低在制备MDA时的副产物N-甲基-MDA,已知有各种方法。

因此,关于连续制备MDA的US 5286760描述,在两个分子苯胺与一个分子甲醛的缩合步骤以及随后的中间体氨基苄基胺(简称ABA)重排成MDA步骤之间,将反应混合物部分中和。

EP-A451442和DD-A238042公开了一种连续方法,即,在多个工艺步骤中加入甲醛。

对于间竭法,也已知用于降低副产物的方法。DD-A295628描述,在缩合步骤过程中分两步加入甲醛,在第一次加料时,主要量的甲醛在较低温度下加入,而第二次是在相同或更高的温度下加入剩余甲醛。

这些方法的一个缺点在于,产物混合物中的N-甲基-MDA含量下降不够,因此仍然需要改进。

通过光气化由MDA来制备MDI的方法一般是已知的。

本发明的一个目的是开发出一种在酸催化剂的存在下,通过苯胺与甲醛的反应来制备亚甲基二苯胺的方法,该方法将非所需副产物N-甲基-MDA含量降至最低。这种MDA尤其应该用于一种制备亚甲基二(异氰酸苯

酯)(MDI)的改进方法,该方法应该可得到一种具有改进性能,尤其是低氯含量和/或浅色的MDI,尤其是在除了单体MDI还包含聚合MDI的粗MDI中,和/或在聚合MDI中。

已经发现,该目的可通过本发明而实现,即,在半连续工艺中,将苯胺与或有或无的酸催化剂一起加入,将甲醛与或有或无的酸催化剂一起由混合元件加料到其中循环有苯胺和或有或无的酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中,然后在加入占欲加入甲醛总量的至少50%之后,将反应混合物加热至75℃以上。

比起在高苯胺与甲醛摩尔比下而没有循环MDA的连续工艺,这种新方法可得到较高含量的较高级MDA低聚物。通过本发明的方法,可将非所需副产物的含量降至最低。

按照本发明,苯胺与甲醛优选在酸催化剂存在下的本发明反应是半连续进行的,即,加入一种反应组分苯胺与优选酸催化剂,然后将第二反应组分甲醛与或不与酸催化剂一起加入第一反应组分中。按照本发明的工艺优选这样进行,加入苯胺和酸催化剂,然后将甲醛加入该第一反应组分中。反应通常在20-150℃的温度下进行。按照本发明的工艺优选这样进行,在20-75℃,优选20-60℃,特别是30-40℃的回路中反应混合物温度下,将甲醛加入回路中的反应混合物,即加入苯胺和酸催化剂以及可能已经加入的甲醛和反应产物中,直到加入占欲加入甲醛总量的至少50%,优选直到完全加入所有甲醛。

温度会影响亚甲基二苯胺在产物中的异构体分布。如果优选制备出2,2'-和/或2,4'-亚甲基二苯胺,高温是有利的。该反应混合物一般通过常规设备,如通过泵送回路中的热交换器或第二泵送回路和/或通过反应器壁来加热。

反应混合物在向其中加入占欲加入甲醛总量的至少50%之后,优选在加入甲醛溶液临近结束时,特别优选在将整个量的甲醛完全加入反应混合物之后,在75℃以上,优选90℃以上,特别优选105-150℃,尤其是110-135℃的温度下,加热优选至少0.2小时,特别优选0.2-48小时,尤其是0.2-6小时。特别优选在将甲醛完全加入反应混合物之后,可以

将该反应混合物在 65-100℃ 的温度下加热 0.1-120 分钟, 然后如上所述在 75℃ 以上的温度下加热。这样加热的好处在于简化了反应混合物的可处理性, 因为该反应混合物在较高温度下粘度较低。同时在该加热过程中, 反应混合物中的非所需副产物在老化阶段中分解或重排。该反应混合物在这些优选条件下的老化可在其中甲醛与苯胺进行反应的装置中, 或间歇或连续地在另一装置(反应混合物在完全加入甲醛之后转移到其中)中进行。例如, 反应混合物可在加入或已加入甲醛溶液的装置中进行老化。还可将反应混合物由该装置通入至少一个其它反应器, 例如管式反应器和/或搅拌罐, 然后在该反应器(这些反应器)中, 在 75℃ 以上的温度下进行老化。优选的是, 该反应混合物在完全加入甲醛之后被转移到另一装置中, 然后在该装置中完成老化。特别优选的是, 在优选 20-60℃, 特别优选 30-40℃ 的温度下完成加入甲醛之后, 反应混合物被转移到常规储存容器中, 按照所述优选在 65-100℃ 的温度下加热, 然后在常规反应器, 优选管式反应器中, 按照所述优选在 105-150℃, 特别优选 110-135℃ 的温度下进行加热。

该反应混合物可因此例如通入管式反应器、搅拌罐、级联搅拌罐、搅拌罐与管式反应器的组合, 其中可完成反应得到 MDA。

包含 MDA 和常规聚合 MDA 的反应混合物可在反应之后通过一般已知的方法, 例如通过中和、相分离、蒸馏和/或色谱分离方法进行处理, 优选的是, 优选在 60-110℃ 下进行中和, 然后蒸馏去除水、苯胺和可能的其它非所需次要组分。

优选中和反应混合物, 优选使用氢氧化钠水溶液, 例如 50% 的氢氧化钠水溶液, 优选在 60-110℃ 下中和反应混合物, 然后通过相分离去除水相。为了去除无机杂质, 通常可在 60-110℃ 下用水洗涤有机相, 分离出水相, 然后通过优选在 1050-5 毫巴的压力和 180-240℃ 的优选温度下进行蒸馏, 从有机相中去除未反应的苯胺, 即 MDA。

起始组分甲醛、苯胺和酸催化剂可以常规纯度使用, 其中甲醛能够与较高分子量的加成产物如聚(氧亚甲基)二醇达成平衡。甲醛可常规方式使用, 例如甲醛含量为基于溶液重量 10-60% 重量的溶液。甲醛还可作为

气态加入。在这种情况下，它可作为纯净气体或作为与惰性气体的混合物加入。如果需要，可单独加入水。

反应混合物在合适的装置中的循环可通过常规设备，如泵进行。反应混合物的循环速率优选为 1-6 米/秒。甲醛溶液可如 DE-A4220239 所述通过反应混合泵，或通过构建在循环泵回路中的喷嘴体系如环状间隙喷嘴进行加料。在反应混合泵的情况下，该设备不仅用于加入甲醛并优选完成混合，而且还用于将装置中的反应混合物进行移动。如果使用喷嘴，该反应混合物可通过化学领域已知的常规泵，在装置中进行移动。在将甲醛加入反应混合物的过程中，在混合元件，即，例如喷嘴或反应混合泵的混合区中局部耗散的混合能优选为 100-100000 瓦/升。泵送回路中的量与加料到回路中的甲醛溶液的量的比率优选至少为 20:1。

作为酸催化剂，可以使用一般已知的用于该反应的催化剂，例如 $pK_a < 1.5$ 的酸，如磷酸、硫酸和/或氢氯酸(HCl)之类的酸；优选使用 HCl。苯胺和酸催化剂(优选 HCl)优选在 30-60℃，优选 35-45℃ 下进行混合。

苯胺与酸催化剂在反应混合物中的摩尔比通常为 1:0.6-1:0.01，优选 1:0.3-1:0.05。该摩尔比尤其适用于特别优选的实施方案，其中加入苯胺和酸催化剂，然后加入甲醛且不再加入酸催化剂。

苯胺与欲加入甲醛总量的摩尔比通常为 1.7:1-7.2:1，优选 1.9:1-5.1:1，特别优选 1.9:1-3.6:1。甲醛优选通过喷嘴或反应混合泵加料到回路中。为了避免导致副产物的非所需平行反应，优选这样加入甲醛，即尽可能迅速并完全与位于装置中的反应混合物进行混合。这可例如通过在混合腔中产生湍流而实现。

在按照本发明的工艺中，优选在一个装置中，将苯胺和优选的 HCl 酸催化剂加入、混合、循环，例如使用连接的常规泵，然后优选通过反应混合泵或喷嘴向该反应混合物中加入甲醛。甲醛可这样加入，将每单位时间的恒定体积加入反应混合物直到苯胺与甲醛在反应混合物中达到合适的摩尔比。优选这样加料，每分钟将装置中苯胺原始体积的 0.05-2% 作为甲醛溶液的体积通入反应混合物中。除了在每单位时间加入恒定体积的甲醛，甲醛还可这样计量加入反应混合物中，即每单位时间所加

甲醛的体积随着加料进程按数学函数方式下降。优选的是，加料速率恒定、线性下降、或分步下降。此外，甲醛可以脉冲方式加入反应混合物，这时可以选择规则或不规则的脉冲频率和加料量。甲醛的总加入量应该优选对应于在开始所述的与苯胺量的摩尔比。在间歇工艺中，在所需转化率之后将反应混合物从装置中放空，然后根据需要进一步进行处理。

按照本发明的反应可例如在包括以下部件的装置中进行：

- 1: 用于苯胺和酸催化剂的加料管线，
- 2: 用于甲醛的加料管线，
- 3: 至少一个混合元件，例如反应混合泵或喷嘴，甲醛由其加入装置中，
- 4: 至少一个反应器，具有：
- 5: 可有可无的用于混合反应混合物的设备，
- 6: 起始自反应器的导管体系，它可使反应混合物进行循环，
- 7: 用于加热反应混合物的设备，和
- 8: 可有可无的泵，用于在(6)中循环反应混合物，以及
- 9: 至少一个用于取出反应混合物的接头。

这种装置在图1中作为例子给出，其中可以看出，苯胺和酸催化剂可如图1所示一起加入，或单独在装置的基本上任何位置加入，例如通过加入反应器(4)或通过连接至反应混合泵的接头或喷嘴(3)来进行。设备7、8，尤其是9也可基本上置于任何位置，例如对于接头9，也可在反应器4上。

反应器(4)的所选容积可根据所需转化率而变化。所选直径可以变化，而且导管体系(6)的长度也基本上可根据批量大小进行所需变化。对于元件(1)-(9)，可以使用常规的设备，如已对于元件(3)和(7)所描述的。适用于实施本发明工艺的装置可由常用于此目的材质，如钢/瓷釉或不锈钢合金组成。

反应产物通常也称作粗MDA，即，包含亚甲基二苯胺如2,2'-、2,4'-和/或4,4'-MDA作为单体MDA、和常见的也称作聚亚甲基二苯胺的聚合MDA的混合物，它包含优选低于0.09%重量的N-甲基-MDA，且优选例如

通过聚胺的常规光气化,用于亚甲基二(异氰酸苯酯)(也称作MDI或二苯基甲烷二异氰酸酯)如2,2'-、2,4'-和/或4,4'-MDI和聚合MDI的已知合成。

光气化优选在一个或多个步骤中,在常规(特别优选)惰性溶剂中,如氯化芳烃,如一氯苯、二氯苯如邻-二氯苯、对-二氯苯、三氯苯、相应的甲苯和二甲苯、氯乙苯、一氯联苯、 α -或 β -氯萘和邻苯二甲酸二烷基酯如间苯二甲酸二乙酯,优选甲苯、单-和/或二氯苯中,在常规反应器,例如搅拌罐、级联搅拌罐、塔式和/或管式反应器中,在例如50-150℃,优选70-120℃,特别优选70-100℃的已知温度和0.5-10巴,特别是0.8-5巴,特别优选0.8-1.5巴的压力下进行。

例如,光气化可在至少一种惰性有机溶剂的存在下通过两步反应来进行,其中第一光气化步骤在静态混合器中进行,而第二光气化步骤在停留时间装置中进行,且在该停留时间装置中,光气与氯化氢的质量比率同时在液相中为10-30:1和在气相中为1-10:1。

可用于第一光气化步骤的静态混合器是已知的前述装置,尤其是喷嘴。第一光气化步骤时的温度通常为50-120℃,优选60-120℃,特别优选90-120℃。

第一光气化步骤的混合物优选加料到停留时间装置中,按照本发明,光气与氯化氢在第二光气化步骤停留时间装置中的质量比率同时在液相为10-30:1和在气相中为1-10:1。

可用于本发明工艺的停留时间装置是已知装置,优选搅拌机,尤其是具有2-6个搅拌罐的级联搅拌罐,或塔,特别是低于10个理论塔板的那些。

如果如上所述使用搅拌机作为停留时间装置,那么尤其使用具有至少2个,优选2-6个,特别优选2-5个搅拌罐的级联搅拌罐。原则上,也可使用具有6个以上搅拌罐的级联装置,但搅拌罐数目增至6个以上只会增加所需设备的费用,而不会对最终产品有任何可测得的改进之处。第一光气化步骤的混合物通常在70-120℃,优选80-105℃的温度下进入第一搅拌机。搅拌机的温度优选(共同或相互不同)为75-120℃,特别优选

80-110℃。搅拌机中的压力通常相互不同或共同为 1.0-3.0 大气压(表压), 优选 1.2-2.5 大气压(表压)。

特别优选的是, 使用反应塔作为停留时间装置。在这种情况下, 特别有利地以逆流方式操作塔。第一光气化步骤的产物混合物优选这样加料到塔中, 单体 MDI/或有或无的聚合 MDI/溶剂/光气混合物通过底部离开该塔, 而光气/氯化氢混合物则从塔顶离开并送到氯化氢/光气分离步骤中。第一光气化步骤混合物进入该塔时的入口温度优选为 80-120℃, 特别优选 82-117℃。该塔的底部温度优选为 80-120℃, 特别优选 90-110℃。该塔的顶部压力优选为 1.0-4.7 大气压(表压), 特别优选 2.0-3.7 大气压(表压)。该塔中的氯化氢/光气比率优选通过第一光气化步骤中过量的光气、反应产物进入该塔时的入口温度、塔压力和该塔的底部温度来设定和控制。光气量可完全加料到第一光气化步骤, 或仅是一部分加料到第一光气化步骤中, 这时将其它量的光气加入第二光气化步骤的停留时间装置中。所用塔的理论塔板数优选低于 10。优选使用浮阀塔板塔是有利的。能够保证氨基甲酰氯分裂所需的停留时间并迅速有效地去除氯化氢的其它塔内部件也是合适的, 例如泡罩板式塔、具有加深液堰的蒸馏塔板。DE-A3744001 中提出的多孔板式塔可满足温和分裂氨基甲酰氯并迅速有效地去除氯化氢的要求, 只是在满足程度上还很不够。

通过本发明方法制成的混合物(粗 MDI)包含二苯甲烷二异氰酸酯(单体 MDI)和聚亚苯基聚亚甲基多异氰酸酯(聚合 MDI), 通常二苯甲烷二异氰酸酯异构体含量为基于粗 MDI 重量的 30-90% 重量, 优选 30-70% 重量, NCO 含量为 29-33% 重量, 优选 30-32% 重量, 且在 25℃ 下按照 DIN51550 的规定测得的粘度优选最大为 2500mPa. s, 优选 40-2000mPa. s。

溶剂在光气化时的量最好使得, 该反应混合物的异氰酸酯含量为基于反应混合物总重的 2-40% 重量, 优选 5-20% 重量。

可以使用光气本身或用在反应条件下惰性的气体如基团氮气、一氧化碳等进行稀释。粗 MDA 与光气的摩尔比最好应使得, 对每摩尔 NH_2 基团, 在反应混合物中存在 1-10 摩尔, 优选 1.3-4 摩尔的光气。在两步法中, 光气的量可完全加料到第一光气化步骤中, 或也可部分加入第二光气化

步骤的停留时间装置中。

光气化产生的粗 MDI 可通过常规方法,如蒸馏法进行纯化。优选的是,在第一纯化操作中,光气以及可能的溶剂优选基本上,特别优选完全从光气化反应混合物中,即从粗 MDI 中去除。该纯化步骤可优选通过汽提法进行。在这种汽提法中,粗 MDI 可通入具有大内表面积的一个或多个装置中并分布到其表面上,这样易挥发组分可以逃逸。该装置可例如且优选为一种降膜或薄膜蒸发器或具有合适设计的填充塔。惰性气体可作为汽提介质加入和/或可在该装置上施加真空。汽提过程中的温度优选低于 210℃,特别优选 50-190℃。优选的是,所需单体 MDI,如 2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-MDI 和/或包含至少两种这类异构体的混合物通过合适的方法优选通过蒸馏,例如在 2-50 毫巴,优选 2-20 毫巴的压力以及 150-250℃,优选 180-230℃ 的温度下,和/或优选通过结晶法,例如通过分级结晶法而分离。

特别优选的是,这样来纯化粗 MDI,例如在前述汽提过程中,可能在真空下或在加入惰性气体的条件下,在低于 150℃,优选 50-149℃ 的温度下从粗 MDI 中去除光气、HCl 以及可能的溶剂,在优选完全去除光气之后,在 ≤209℃,优选 150-209℃,特别优选 ≤190℃,尤其是 150-190℃ 的温度下,例如在前述汽提过程中,从异氰酸酯中分离出溶剂以及或有或无的含氯化合物,其中纯化步骤能够通过前述装置来进行。随后,将所需单体 MDI,如 2,2'-、2,4'-和/或 4,4'-MDI 和/或包含至少两种这类异构体的混合物通过合适的方法,优选通过蒸馏,例如在 2-50 毫巴,优选 2-20 毫巴的压力以及 150-250℃,优选 180-230℃ 的温度下,特别优选 210-230℃ 的温度下,和/或优选通过结晶法,例如通过分级结晶法而分离。单体 MDI 这样就优选通过蒸馏和/或结晶从聚合 MDI 中分离。

单体 MDI 和/或聚合 MDI 随后用基于位阻酚的抗氧化剂和/或用至少一种亚磷酸芳基酯进行常规稳定。这些稳定剂的用量最好为最高 1% 重量,优选 0.001-0.2% 重量。

基于位阻酚的合适抗氧化剂为,例如:苯乙烯化酚,即在 2-或 4-位或在 2-和 4-和/或 6-位包含 1-苯基乙基的酚、二[2-羟基-5-甲基-3-叔

丁基苯基]甲烷、2,2-二[4-羟基苯基]丙烷、4,4'-二羟基联苯、3,3'-二烷基-或3,3',5,5'-四烷基-4,4'-二羟基联苯、二[4-羟基-2-甲基-5-叔丁基苯基]硫醚、对苯二酚、4-甲氧基-、4-叔丁氧基-或4-苄氧基酚、4-甲氧基-2-或-3-叔丁基苯酚的混合物、2,5-二羟基-1-叔丁基苯、2,5-二羟基-1,4-二叔丁基苯、4-甲氧基-2,6-二叔丁基苯酚和优选的2,6-二叔丁基-对-甲酚。

证实有用的亚磷酸芳基酯为烷基中具有1-10个碳原子的亚磷酸三(烷基苯基)酯,例如亚磷酸三(甲基苯基)酯、亚磷酸三(乙基苯基)酯、亚磷酸三(正丙基苯基)酯、亚磷酸三(异丙基苯基)酯、亚磷酸三(正丁基苯基)酯、亚磷酸三(仲丁基苯基)酯、亚磷酸三(叔丁基苯基)酯、亚磷酸三(戊基苯基)酯、亚磷酸三(己基苯基)酯、亚磷酸三(2-乙基己基苯基)酯、亚磷酸三(辛基苯基)酯、亚磷酸三(2-乙基辛基苯基)酯、亚磷酸三(癸基苯基)酯和优选亚磷酸三(壬基苯基)酯,特别是亚磷酸三苯酯。

这些纯化工艺可产生的优点在于,可从异氰酸酯中去除导致所需异氰酸酯性能不利的含氯化合物,同时抑制形成着色组分。尤其是,按照本发明,粗MDI以及从粗MDI中分离出单体,即2,2'-、2,4'-和/或4,4'-MDI之后,蒸馏残余物中的聚合MDI颜色浅且氯含量低。

因此,本发明用于制备亚甲基二(异氰酸苯酯)的方法可在半连续工艺中这样进行:加入苯胺和酸催化剂,其中苯胺与酸催化剂的摩尔比为1:0.6-1:0.01;将甲醛由喷嘴或反应混合泵加入其中在20-75℃的温度下循环有苯胺和酸催化剂以及可能已经加入的甲醛的回路中;在加入占欲加入甲醛总量的至少50%之后,将该反应混合物在75℃以上的温度下加热至少0.2小时,其中所加苯胺与欲加入的甲醛总量的摩尔比为1.7:1-7.2:1;中和所得的亚甲基二苯胺,分离出水和苯胺,将纯化亚甲基二苯胺在50-150℃的温度以及0.5-10巴的压力下,在惰性溶剂的存在或不存在下进行光气化;例如在前述汽提工艺中,在低于150℃的温度下,可能在真空或加入惰性气体的条件下,从粗MDI中去除光气、HCl和可能的溶剂;然后,在小于或等于190℃的温度下,例如在前述汽提工艺中,从异氰酸酯中分离出溶剂以及可能的含氯化合物,然后通过合适的方

法, 优选通过蒸馏, 例如在 2-50 毫巴, 优选 2-20 毫巴的压力以及 150-250 °C, 优选 180-230 °C 的温度下, 和/或优选通过结晶法, 例如通过分级结晶法而分离出所需单体 MDI, 例如 2, 2'-、2, 4'-和/或 4, 4'-MDI 和/或包含至少两种这类异构体的混合物。

MDA 和/或聚合 MDA, 例如粗 MDA 可在光气化之前在 100 °C-130 °C 下储存。

使用按照本发明的亚甲基二苯胺制成的多异氰酸酯尤其具有这样的优点, 它们具有低可水解氯含量。此外, 按照本发明制成的异氰酸酯的颜色是理想的非常浅的颜色。这些优点不仅归因于按照本发明制备出低副产物含量的亚甲基二苯胺, 而且还归因于胺的光气化以及产物的处理是在低压并因此在低温下进行的。从苯胺开始至最终二(异氰酸酯)的许多工艺参数的这种确定的组合产生了本发明这种特别有利的产物。

优选的是, 通过本发明得到的异氰酸酯和多异氰酸酯, 例如粗 MDI、单体 MDI 和聚合 MDI, 特别是粗 MDI, 尤其是聚合 MDI 的可水解氯含量低于 0.1 %, 特别优选低于 0.045 %, 且在一氯苯中以 1:5 稀释时的碘颜色指数小于 30, 特别优选小于 11。

借助于以下实施例可说明本发明。

对比例 1:

反应在由级联搅拌罐(具有三个容积为 700、800 和 800 毫升的反应器)和填充有填料的管组成的装置中进行。反应器中的反应温度通过外冷却和/或加热而设定为 40 °C (第一搅拌罐)、70 °C (第二搅拌罐)、80 °C (第三搅拌罐)和 120 °C (管式反应器)。该填充管的总容积为 5000 毫升且内管直径为 30 毫米。级联搅拌罐反应器中的搅拌器速度分别为 500rpm。将已事先与 422 克/小时 30 % 盐酸水溶液混合的 1264 克/小时苯胺加入第一反应器中。具有静态或动态混合器的外部泵送回路位于第一反应器上, 其中通过泵将 341 克/小时的 50 % 甲醛水溶液加入该回路。使用氢氧化钠溶液中和来自管式反应器的产物混合物。然后在 70-80 °C 的温度下进行相分离。分离出有机相并用 1.5 倍体积的热水洗涤。在减压下, 从该纯化相中蒸馏掉过量苯胺, 并将其再循环到反应反应器中。启动该装置 24 小时

之后，反应混合物处于稳定态，然后将有机相取样。所得产物中的 N-甲基-MDA 含量为 0.26 % 重量。在常规制备异氰酸酯的方法中，将该聚胺分两步与光气进行反应。该多异氰酸酯中的可水解氯含量为 0.22 %。

实施例 1

采用图 2 所示的装置。在该图 2 中，各图标含义如下：

- 1: 反应器
- 2: 储罐，用于苯胺和 HCl 的加料
- 3: 反应混合物循环回路
- 4: 储罐，用于甲醛溶液的加料
- 5: 计量泵
- 6: 混合元件，用于加入甲醛溶液
- 7: 压力计
- 8: 流量计
- 9: 热交换器
- 10: 搅拌器
- 11: 温度测量装置
- 12: 开关

反应器 1 的容积为 1000 毫升。搅拌器速度为 500rpm。外循环 3 由泵来操作，反应混合物的循环速率约为 130 升/小时。将 735 克苯胺由储罐加入反应器 1 并与 243 克 30 % 盐酸水溶液进行混合。在 40℃ 下，将总共 204 克 50 % 甲醛水溶液在 1 小时内，通过混合元件 6 (一种动态混合器)，以恒定计量速率加入该回路中。在加入甲醛溶液之后，立即加热该反应混合物并保持在 120℃ 下 2.5 小时。按照对比例 1 所述处理该反应混合物。所得产物中的 N-甲基-MDA 含量为 0.07 % 重量。在本发明制备异氰酸酯的方法中，将该聚胺分两步与光气进行反应。该多异氰酸酯中的可水解氯含量为 0.06 %。

实施例 2:

重复实施例 1 的步骤，只是甲醛溶液以分阶段方式加入。在加料的头 30 分钟内，将甲醛溶液以 306 克/小时的速率计量到反应混合物中，然后

在第二 30 分钟内, 加料速率为 102 克/小时。按照实施例 1 所述处理该反应混合物。所得产物中的 N-甲基-MDA 含量为 0.08% 重量。在制备异氰酸酯的两步法中, 在 80℃ 的温度和 1 巴的压力下, 将该聚胺与光气进行反应。该多异氰酸酯中的可水解氯含量为 0.07%。在用一氯苯进行 1:5 稀释时, 该异氰酸酯的碘颜色指数为 15。

这样通过本发明方法, 可以实现开发一种能够抑制形成非所需 N-甲基-MDA 的方法的目的。不仅非所需 N-甲基-MDA 的含量显著下降 73% 或 69%, 而且使用本发明所得 MDA 制成的多异氰酸酯中的可水解氯含量急剧下降 70% 以上。由 MDA 开始制备尽可能浅色的异氰酸酯的目的也得到实现。

因此, 按照本发明制成的 MDA 以及使用该 MDA 制成的多异氰酸酯的性能得到大大的提高。

实施例 3

在图 2 所示装置中并按照实施例 1 所述制备 MDA。该反应器的容积为 45 米³。储存容器 2 装有 17130 千克苯胺与 5378 千克 30% 盐酸水溶液的混合物, 然后将它们转移到反应器 1。搅拌器速度为 70rpm。使该反应混合物在回路 3 中运动。反应混合物在回路 3 中的循环速率为 300 米³/小时。在反应混合物为 40℃ 时, 在 60 分钟内, 以恒定计量速率, 通过作为混合元件 6 的混合喷嘴, 将总共 6620 千克 50% 甲醛水溶液加入该回路中。通过热交换器 9 加热该反应混合物。甲醛加料完成之后, 将反应混合物加热至 90℃, 然后装入容积 70 米³的储存容器中。由该储存容器, 将反应混合物经由加热设备(通过它将反应混合物温度调节为 130℃)转移到管式反应器中。在管式反应器中的停留时间为 150 分钟。接着用 50% 氢氧化钠水溶液在 130℃ 下中和该混合物, 然后从水相中分离出有机相。为了去除无机杂质, 将有机相在 95℃ 下用水洗涤, 然后从水相中分离。过量苯胺在 180-240℃ 的温度和 1050-5 毫巴的压力下, 在三步蒸馏中从有机相中去除。

所得 MDA 的 N-甲基-MDA 含量为 0.09% 重量, 且可水解氯含量为 0.04ppm。将 MDA 随后在 80℃ 和 1.5 巴的压力下, 在 60 分钟停留时间内

在级联搅拌罐中与光气进行反应。MDA 与光气的摩尔比为 1:5.2。光气化在基于反应混合物总重 15% 重量的一氯苯的存在下进行。光气化之后，在 138℃ 和 1.2 巴的压力下去除 HCl 和光气，然后在 180℃ 和 70 毫巴的压力下去除溶剂以及可能的话含氯化合物。所得粗 MDI 在 6 毫巴的压力和 217℃ 的温度下通过蒸馏分离成聚合 MDI (PMDI) 和单体 MDI (2, 2'-MDI、2, 4'-MDI 和 4, 4'-MDI)。所得 PMDI 的可水解氯含量为 400ppm，且在用一氯苯 1:5 稀释时的碘颜色指数为 10。

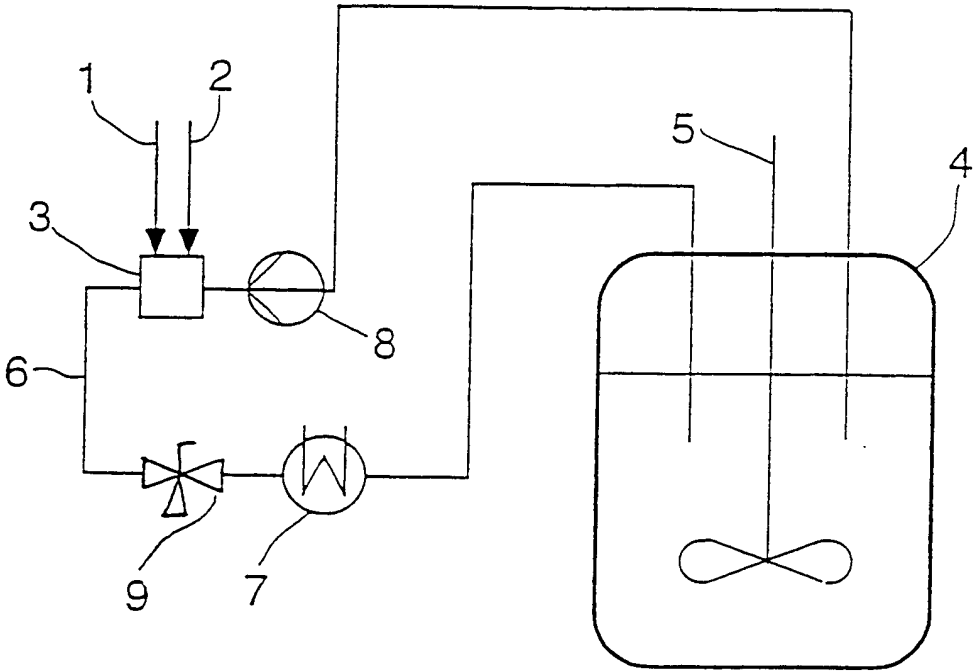


图 1

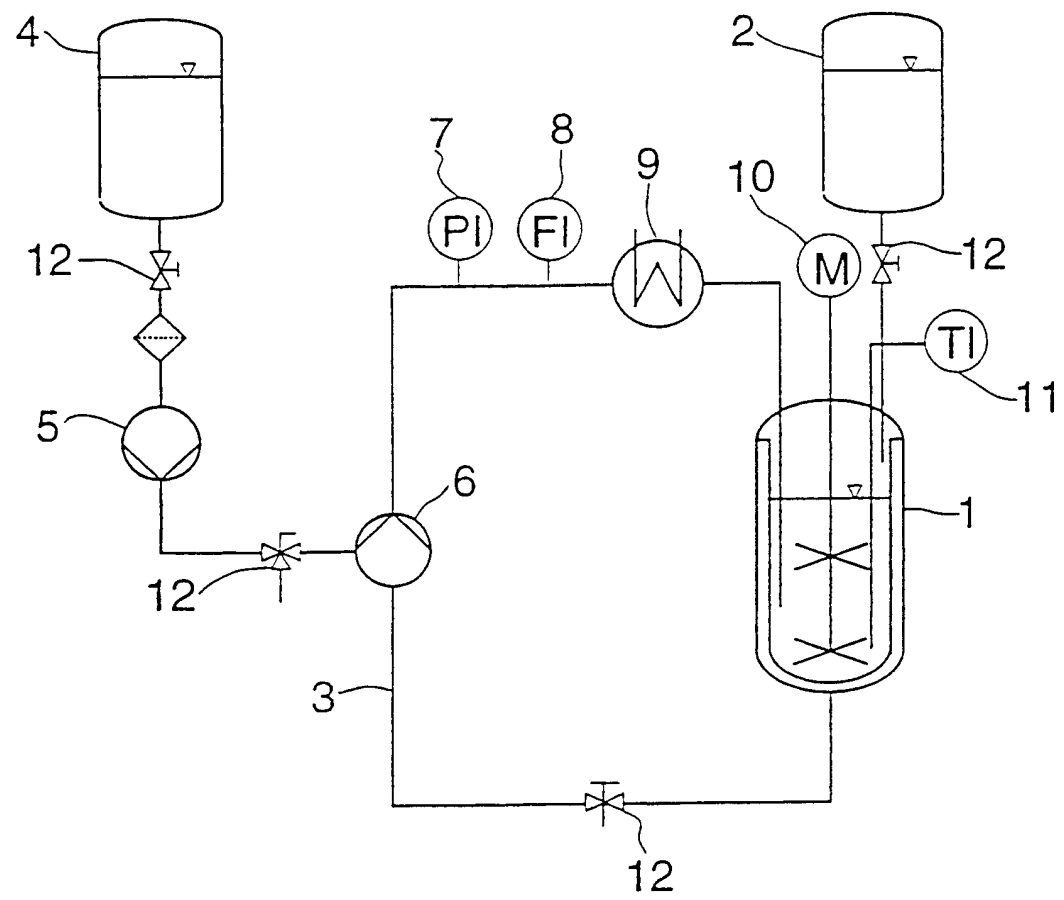


图 2