

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410097257. X

[51] Int. Cl.
C07C 271/06 (2006.01)
C07C 269/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 5 月 31 日

[11] 公开号 CN 1778793A

[22] 申请日 2004.11.19

[21] 申请号 200410097257. X

[71] 申请人 中国科学院兰州化学物理研究所

地址 730000 甘肃省兰州市城关区天水路 342 号

[72] 发明人 邓友全 周瀚成 石 峰 张庆华
何昱德

[74] 专利代理机构 兰州中科华西专利代理有限公司
代理人 方晓佳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

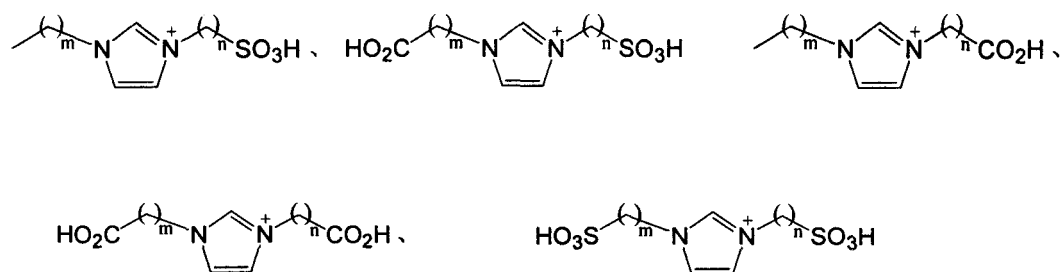
[54] 发明名称

一种多氨基甲酸酯的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种多氨基甲酸酯的制备方法。具体的讲,采用离子液体为催化剂,多胺与碳酸二甲酯通过催化制相应多氨基甲酸酯的方法。本发明催化剂简单,除离子液体外不加入其它溶剂和催化剂;产品以晶体形式析出,分离简单、纯度高;离子液体可以循环使用,属于环境友好的生产过程;反应所需条件简单,易于工业化生产;反应时间短,反应在常压下进行,操作安全。

1、一种制备多氨基甲酸酯的方法，其特征在于该方法以酸功能化离子液体为催化剂，在 20-200℃ 条件下反应 0.5-4 小时催化多胺与碳酸二甲酯反应制备相应的多氨基甲酸酯；离子液体的阳离子选自



中的一种，其中 m 为 0 到 8 之间的整数， n 为 0 到 10 的整数；离子液体的阴离子选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 Cl^- 和 Br^- 中的一种。

2、如权利要求 1 所说的方法，其特征在于多胺选自乙二胺、1,4-环己二胺、1,6-亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,12-亚十二碳基二胺、1,4-亚二甲苯基二胺、丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷二胺、间苯二甲胺和四甲基苯二亚甲基二胺中的一种。

3、如权利要求 1 所说的方法，其特征在于碳酸二甲酯与多胺的摩尔比为 10:1 - 2:1。

4、如权利要求 1 所说的方法，其特征在于酸功能化离子液体与多胺的摩尔比为 1:10000 - 1:2。

一种多氨基甲酸酯的制备方法

技术领域

本发明涉及一种多氨基甲酸酯的制备方法。

背景技术

环境污染已成为世界性的公共卫生问题。随着人们环境保护意识的不断加强,发展绿色工艺成为防止污染保护环境的根本措施。同时,各国政府都不断地以立法的形式强制实施环保措施,以控制有毒有害物质的生成与排放。异氰酸酯作为一类重要的有机反应中间体在工业、农业、医药卫生各方面都有非常广泛的用途(广泛的应用于聚异氰酸酯、聚氨酯类、聚脲、高聚物粘合剂、杀虫剂、除草剂等合成)。传统的异氰酸酯生产方法主要是用相应的胺类化合物与光气以及光气衍生物反应制得。而光气是一种剧毒化合物,并且,反应过程中有大量强腐蚀性氯化氢生成。因此,常导致设备腐蚀,光气泄露,造成人员伤害及环境污染。为了达到绿色环保的要求,世界各国科研机构与化工企业进行了大量的工作,积极探索非光气制异氰酸酯化学品清洁生产技术。到目前为止,主要有以下几条路线,但依然存在许多问题。

一, 羰化法。1967, Bennet 首次实现了芳香类硝基化合物还原羰化一步合成异氰酸酯的反应。但是,该反应往往需要高温、高压等苛刻的条件,造成副反应多、产物复杂、分离困难等问题,因而不具备实用价值。同时,使用硝基化合物在醇和一氧化碳的存在下进行还原羰化,制成氨基甲酸酯;或者是先将硝基化合物制成胺类化合物,再进行氧化羰化制成氨基甲酸酯。然后,在较高温度下热裂解氨基甲酸酯得到异氰酸酯的方法也得到了很好的研究。但是该合成过程中也涉及到高温、高压和有毒的一氧化碳的使用,催化剂易失活,这就限制了其应用和推广。

二, 二氧化碳和胺类中间体络合物经脱水后得到异氰酸酯。胺类在二氧化碳气氛下得到中间体络合物,经适宜的脱水剂(如三氯氧磷)脱水后得到相应异氰酸酯。该反应虽然在较为温和的条件下完成,但由于使用三氯氧磷这类强刺激性

脱水剂并且生成大量氨基盐副产物严重影响其工业化能力。

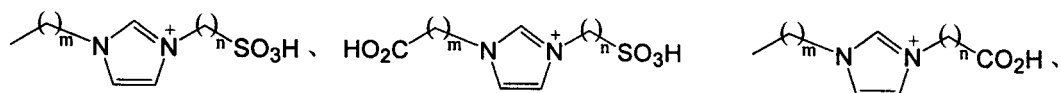
三、通过异氰酸酯的衍生物热裂解得到异氰酸酯。主要是通过氨基甲酸烷基酯, 氨基甲酸芳基酯和芳基脲在有催化剂或无催化剂存在下热裂解得到异氰酸酯。该方法具有相对优越性是因为裂解得到异氰酸酯的同时唯一的副产物是醇, 而醇类可通过冷阱方便捕获, 这相对于以上各种方法具有生产过程简单易于操作, 产物成分单一易于分离等优点。因此便捷有效地合成异氰酸酯衍生物然后热裂解得到异氰酸酯成为一条具有相当应用价值的路线。而使用碳酸二甲酯与胺反应制得氨基甲酸酯后热裂解得到异氰酸酯更具有实际应用意义, 主要是: (一) 合成氨基甲酸酯过程和热裂解过程一样都只有甲醇产生, 符合绿色环保的要求; (二) 在相对温和的条件下, 通过较长反应时间氨基甲酸酯达到高收率, 尤其在某些功能化离子液体作为催化剂情况下, 更能在相当短的时间内更低的温度下达到高收率; (三) 碳酸二甲酯作为一种绿色化学品, 随着生产方法的不断改进, 生产成本持续下降, 符合效益-成本优化原则。

室温离子液体(RTILs)是指主要由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温或近于室温下呈液态的熔盐体系。它们具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能, 例如具有蒸汽压低, 热稳定性和化学稳定性好, 能溶解许多有机和无机化合物等特点。80年代早期, K.Seddon、英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构开始较系统地探索 RTILs 作为溶剂与催化剂的可能性。90年代以后, 一系列性能稳定的 RTILs 的成功合成使其在催化与有机合成领域的应用研究逐渐活跃。近十几年来, 室温离子液体作为“清洁”的反应介质和液/液萃取介质等受到世界各国催化界和石化企业界的广泛关注。

发明内容

本发明的目的是避免使用剧毒的光气或一氧化碳, 采用多胺与碳酸二甲酯反应制备相应的多氨基甲酸酯。

一种制备多氨基甲酸酯的方法, 其特征在于该方法以酸功能化离子液体为催化剂, 在 20-200℃条件下反应 0.5-4 小时催化多胺与碳酸二甲酯反应制备相应的多氨基甲酸酯; 离子液体的阳离子选自





中的一种, 其中 m 为 0 到 8 之间的整数, n 为 0 到 10 的整数; 离子液体的阴离子选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 Cl^- 和 Br^- 中的一种。

本发明的多胺选自乙二胺、1,4-环己二胺、1,6-亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,12-亚十二碳基二胺、1,4-亚二甲苯基二胺、丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷二胺、间苯二甲胺和四甲基苯二亚甲基二胺中的一种。

本发明的碳酸二甲酯与多胺的摩尔比为 10:1 - 2:1。

本发明的酸功能化离子液体与多胺的摩尔比为 1:10000 - 1:2。

本发明与传统催化剂和反应工艺比较具有以下优点:

催化剂体系简单, 除离子液体外不加入其它溶剂和催化剂;

产品以晶体形式析出, 分离简单、纯度高;

离子液体可以循环使用, 属于环境友好的生产过程;

反应所需条件简单, 易于工业化生产;

反应时间短, 反应在常压下进行, 操作安全。

具体实施方式

实施例 1

在 500 毫升的高压反应器中, 加入己二胺 46.4 克, 碳酸二甲酯 68ml, 1-丁磺酸基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐离子液体 1.2g, 在搅拌回流下升温至 80°C 。反应 2 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 重新加热该冷却液直至冷凝物全部熔解为液体, 分离上下层。将分离所得己二氨基甲酸酯纯化, 得到己二氨基甲酸酯纯度为 94%, 收率 97%。

将 1-丁磺酸基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐重复使用见表 1

表 1 己二胺与碳酸二甲酯反应制己二氨基甲酸酯重复使用

重复试验次数		1	2	3	4	5	6
己二胺转化率		100%	100%	100%	100%	100%	100%
己二氨	收率	97%	94%	95%	91%	93%	92%

基 甲 酸 酯	纯度	94 %	91 %	93 %	88 %	90 %	93 %
------------	----	------	------	------	------	------	------

实施例 2

在 500 毫升的高压反应器中, 加入己二胺 23.2 克, 碳酸二甲酯 34ml, 氯化 1-乙磺基-3-己基咪唑离子液体 0.6g, 在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 重新加热该冷却液直至冷凝物全部熔解为液体, 分离上下层。将分离所得己二氨基甲酸酯纯化, 得到己二氨基甲酸酯纯度为 92.1%, 收率 95.1%。

实施例 3

在 500 毫升的高压反应器中, 加入己二胺 23.2 克, 碳酸二甲酯 34ml, 1-丁磺基-3-乙磺基咪唑氟硼酸盐离子液体 0.6g, 在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 重新加热该冷却液直至冷凝物全部熔解为液体, 分离上下层。将分离所得己二氨基甲酸酯纯化, 得到己二氨基甲酸酯纯度为 51.3%, 收率 83.2%。

实施例 4

在 500 毫升的高压反应器中, 加入己二胺 23.2 克, 碳酸二甲酯 34ml, 1-丁磺基-3-乙磺基咪唑氟磷酸盐离子液体 0.6g, 在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 重新加热该冷却液直至冷凝物全部熔解为液体, 分离上下层。将分离所得己二氨基甲酸酯纯化, 得到己二氨基甲酸酯纯度为 48.1%, 收率 82%。

实施例 5

在 500 毫升的反应器中, 加入己二胺 23.2 克, 碳酸二甲酯 34ml, 溴化 1-辛磺基-3-甲磺基咪唑离子液体 0.6g, 在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小时后冷却至室温, 然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水, 重新加热该冷却液直至冷凝物全部熔解为液体, 分离上下层。将分离所得己二氨基甲酸酯纯化, 得到己二氨基甲酸酯纯度为 75.2%, 收率 78.3%。

实施例 6

在 500 毫升的反应器中, 加入乙二胺 60ml, 碳酸二甲酯 150ml, 1-丁磺基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐离子液体 2.15g, 在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小

时后冷却至室温,然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水。分离上下层,将分离所得乙二氨基甲酸酯纯化,得到乙二氨基甲酸酯纯度为 90.3%,收率 92%。

实施例 7

在 500 毫升的反应器中,加入异佛尔酮二胺 37ml,碳酸二甲酯 33.6ml,1-丁磺酸基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐离子液体 0.7g,在搅拌回流下升温至 80℃。反应 2 小时后冷却至室温,然后于反应混合液中加入 100 毫升蒸馏水。分离上下层,将分离所得乙二氨基甲酸酯纯化,得到异佛尔酮二氨基甲酸酯纯度为 92%,收率 95%。

实施例 8

同实施例 12,但以乙二胺、1,4-环己二胺、1,6-亚甲基二胺、2,2,4-三甲基六亚甲基-1,6-二胺、1,8-八亚甲基二胺、1,12-亚十二碳基二胺、1,4-亚二甲苯基二胺、丁二胺、己二胺、异佛尔酮二胺、二环己基甲烷二胺、间苯二甲胺和四甲基苯二亚甲基二胺中的一种代替异佛尔酮二胺,同样可得到相应多氨基甲酸酯。