

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200610105298.8

[51] Int. Cl.

C07C 271/10 (2006.01)

C07C 269/04 (2006.01)

C07C 263/04 (2006.01)

C07C 265/04 (2006.01)

[45] 授权公告日 2010年2月17日

[11] 授权公告号 CN 100590116C

[22] 申请日 2006.12.9

[21] 申请号 200610105298.8

[73] 专利权人 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中路18号

[72] 发明人 邓友全 石峰 郭晓光 田雄
马祥元 王利国

[56] 参考文献

US4550188A 1985.10.29

CN1424309A 2005.7.6

CN1727330A 2006.2.1

审查员 刘彦明

[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

催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法。将1,6-己二胺和碳酸二甲酯作为反应物,使用合金催化剂,在适宜的发硬条件下催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯。该方法反应条件温和、催化剂易于回收、分离所得产品纯度高且副产物相对较少。

1、一种催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法，其特征在于将 1,6-己二胺和碳酸二甲酯作为反应物，使用合金催化剂，控制反应压力 0~4 MPa，反应温度 40~200°C，反应时间 5~25 小时，催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯；其中合金催化剂选自 0Cr18Ni9、1Cr18Ni9、2Cr18Ni9、0Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni11Nb、2Cr13Ni4Mn9、1Cr18Ni12Mo2Ti、0Cr18Ni18Mo2Cu2T、4Cr14Ni14W2Mo 中的一种。

2、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于合金催化剂与 1,6-己二胺的质量比为 1: 10~500。

3、如权利要求 1 所述的方法，其特征在于 1,6-己二胺和碳酸二甲酯摩尔比为 1: 2~20。

催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法

技术领域

本发明涉及一种催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法。

背景技术

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。该类化合物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。其中 1,6-己二异氰酸酯(HDI)属于不变黄脂肪族二异氰酸酯，其主要用于汽车 OEM 涂料及修补漆、飞机 OEM 涂料及修补漆、防腐蚀涂料、木制家具漆、漆包线漆、列车修补漆、光稳定性好的聚氨酯胶粘剂和火箭推进剂等。

目前，异氰酸酯主要是用相应的胺类化合物与光气反应制得。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，造成环境污染以及人员伤害。

随着世界范围内环境污染的日益加重，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。无光气制异氰酸酯化学品清洁生产技术的研究开发已成为世界各国科研机构与化工企业关注的热点。非光气法制异氰酸酯化学品不仅有利于环境保护，且生产介质中不含氯，可生产出更高质量产品。

二十几年来，人们为了寻求一种安全、价廉、环境友好的异氰酸酯合成方法，进行了大量的研究工作，并且发现了多条非光气合成异氰酸酯的路线。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。另外使用胺在碳酸

二甲酯为羰化剂条件下，进行羰化合成相应的氨基甲酸酯，然后将氨基甲酸酯热裂解得到相应的异氰酸酯和醇的方法具有较好的工业应用价值。在胺与碳酸二甲酯合成氨基甲酸酯的过程中发展出许多催化剂：乙酸锌粉体、氧化锆粉体、氧化锌粉体、乙酸铅粉体、氯化锌、氯化铅、离子液体等，这些催化剂存在的共同缺点为分离困难；氯化物催化剂存在对反应设备的腐蚀问题，离子液体则造价高等缺点；另外，其它担载型催化剂则存在机械强度低。

然而，本发明使用的合金催化剂克服了以上所提到的缺点，同时其还具有选择性和收率高、多次重复使用等优点，从而具有很强的吸引力。

发明内容

本发明的目的是提供一种催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法。

本发明通过如下措施来实现：

一种催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯的方法，其特征在于将 1,6-己二胺和碳酸二甲酯作为反应物，使用合金催化剂，控制反应压力 0~4 MPa，反应温度 40~200℃，反应时间 5~25 小时，催化制备六亚甲基二氨基甲酸甲酯；其中合金催化剂选自 0Cr18Ni9、1Cr18Ni9、2Cr18Ni9、0Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni9Ti、1Cr18Ni11Nb、2Cr13Ni4Mn9、1Cr18Ni12Mo2Ti、0Cr18Ni18Mo2Cu2T、4Cr14Ni14W2Mo 中的一种。

本发明合金催化剂与 1,6-己二胺的质量比为 1：10~500。

本发明 1,6-己二胺和碳酸二甲酯摩尔比为 1：2~20。

该方法反应条件温和、催化剂易于回收、分离所得产品纯度高且副产物相对较少。

与传统反应工艺过程相比，本发明的主要特点为使用合金催化剂，与已有技术使用的催化剂相比具有如下优点：

- 1、合金催化剂具有如：材料来源广泛便捷、价格便宜和便于根据不同工艺条件制成不同的大小和形状；
- 2、合金催化剂易于回收、流失少、腐蚀性小、机械强度高；
- 3、合金催化剂使用寿命长，即使失活，再生条件简单。

具体实施方式

实施例 1

在 0.5 立升的高压反应釜中, 加入 1,6-己二胺(HDA)50 克, 碳酸二甲酯(DMC)180 克, 催化剂 1Cr18Ni9Ti 粉末 0.3 克, 在温度为 70℃, 压力为 0.5MPa 和转速为 600 转/分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 18 小时后, 得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成, 色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 96%, 分离收率为 94%, 六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 3.5%, 烷基化的副产物色谱含量为 0.5%。

实施例 2

在 0.5 立升的高压反应釜中, 加入 1,6-己二胺(HDA)100 克, 碳酸二甲酯(DMC)300 克, 催化剂 1Cr18Ni9 粉末 1.5 克, 在温度为 70℃, 压力为 0.5MPa 和转速为 600 转/分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 18 小时后, 得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成, 色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 96%, 分离收率为 94%, 六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 3.5%, 烷基化的副产物色谱含量为 0.5%。

实施例 3

在 0.5 立升的高压反应釜中, 加入 1,6-己二胺(HDA)100 克, 碳酸二甲酯(DMC)280 克, 催化剂 0Cr18Ni9Ti 粉末 0.9 克, 在温度为 70℃, 压力为 0.5MPa 和转速为 600 转/分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 18 小时后, 得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成, 色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 96%, 分离收率为 94%, 六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 3.5%, 烷基化的副产物色谱含量为 0.5%。

实施例 4

在 2 立升的高压反应釜中, 加入 1,6-己二胺(HDA)200 克, 碳酸二甲酯(DMC)430 克, 催化剂 0Cr18Ni9 1.8 克, 在温度为 70℃, 压力为 1.0MPa 和转速为 600 转/分钟条件下, 保持温度、压力和转速反应 18 小时后, 得到一个混合

物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 98%，分离收率为 95%，六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 1.8%，烷基化的副产物色谱含量为 0.2%。

实施例 5

在 2 立升的高压反应釜中，加入 1,6-己二胺(HDA)200 克，碳酸二甲酯(DMC)480 克，催化剂 0Cr18Ni9Ti 1.8 克，在温度为 70℃,压力为 1.5MPa 和转速为 600 转/分钟条件下，保持温度、压力和转速反应 18 小时后，得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 96%，分离收率为 93%，六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 2.8%，烷基化的副产物色谱含量为 1.2%。

实施例 6

在 2 立升的高压反应釜中，加入 1,6-己二胺(HDA)200 克，碳酸二甲酯(DMC)480 克，催化剂 1Cr18Ni9Ti 2.0 克，在温度为 70℃,压力为 1.0MPa 和转速为 600 转/分钟条件下，保持温度、压力和转速反应 18 小时后，得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 97%，分离收率为 95%，六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 2.4%，烷基化的副产物色谱含量为 0.6%。

实施例 7

在 10 立升的高压反应釜中，加入 1,6-己二胺(HDA)2000 克，碳酸二甲酯(DMC)4900 克，催化剂 1Cr18Ni9Ti 5 克，在温度为 70℃,压力为 1.0MPa 和转速为 600 转/分钟条件下，保持温度、压力和转速反应 18 小时后，得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯和六亚甲基二氨基甲酸甲酯组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 97%，分离收率为 94%，六亚甲基一异

氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 3.0%。

实施例 8

在 10 立升的高压反应釜中，加入 1,6-己二胺(HDA)2000 克，碳酸二甲酯(DMC)5140 克，催化剂 4Cr14Ni14W2Mo 10 克，在温度为 70℃,压力为 1.0MPa 和转速为 600 转/分钟条件下，保持温度、压力和转速反应 18 小时后，得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯、六亚甲基二氨基甲酸甲酯和少量烷基化的副产物组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 96%，分离收率为 93%，六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 2.8%，烷基化的副产物色谱含量为 1.2%。

实施例 9

在 10 立升的高压反应釜中，加入 1,6-己二胺(HDA)2000 克，碳酸二甲酯(DMC)5000 克，催化剂 1Cr18Ni9Ti 15 克，在温度为 70℃,压力为 1.0MPa 和转速为 600 转/分钟条件下，保持温度、压力和转速反应 18 小时后，得到一个混合物由六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯和六亚甲基二氨基甲酸甲酯组成，色谱分析六亚甲基二氨基甲酸甲酯收率为 97%，分离收率为 93%，六亚甲基一异氰酸根一氨基甲酸甲酯色谱含量为 2.0%，烷基化的副产物色谱含量为 1.0%。