



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101977893 B

(45) 授权公告日 2014. 07. 16

(21) 申请号 200980109588. 1

(22) 申请日 2009. 03. 18

(30) 优先权数据

08152934. 9 2008. 03. 18 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/053168 2009. 03. 18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/115537 DE 2009. 09. 24

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·雷特纳 R·鲍曼 W·西吉尔

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 苏萌 钟守期

(51) Int. Cl.

C07C 271/28 (2006. 01)

C07C 269/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

Pietro Tundo et al., Dimethyl Carbonate

as Ambident Electrophile. 《The Journal of Organic Chemistry》. 2005, 第 70 卷第 2219—2224 页.

Pietro Tundo et al., Dimethyl Carbonate as Ambident Electrophile. 《The Journal of Organic Chemistry》. 2005, 第 70 卷第 2219—2224 页.

薛伟等. 绿色合成 TDI 前体—甲苯二氨基甲酸甲酯的制备. 《石油学报(石油加工)》. 2002, 第 18 卷(第 6 期), 第 50—55 页.

审查员 王一婷

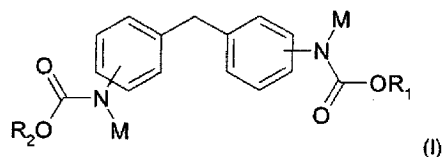
权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

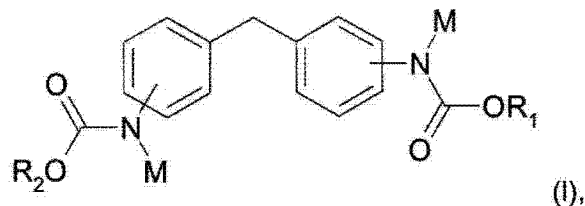
由二氨基苯基甲烷形成的金属氨基甲酸酯

(57) 摘要

本发明提供通式(I)的金属氨基甲酸酯, 其中 R₁和 R₂各自为烷基基团。



1. 一种通式(I)的金属氨基甲酸酯,



其中 R_1 和 R_2 相同或不同,且各自为任选被杂原子改性的具有 1-18 个碳原子的烷基, M 为碱金属离子。

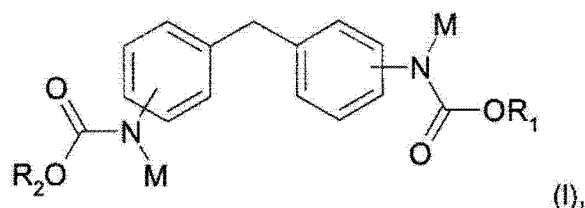
2. 根据权利要求 1 的金属氨基甲酸酯,其中所述烷基基团 R_1 和 R_2 各自在链中包含 2-18 个碳原子。

3. 根据权利要求 1 的金属氨基甲酸酯,其中所述烷基基团 R_1 和 R_2 各自在链中包含 2-7 个碳原子。

4. 根据权利要求 1 的金属氨基甲酸酯,其中所述烷基基团 R_1 和 R_2 选自乙基、丙基、丁基、二-2-甲基丙基、二-3-甲基丁基、二-正戊基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基或 2,2,2-三氟乙基。

5. 根据权利要求 1 的金属氨基甲酸酯,其中所述烷基基团包含氧原子。

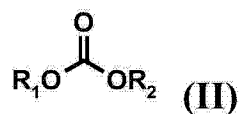
6. 一种制备通式(I)的金属氨基甲酸酯的方法,



其中 R_1 、 R_2 和 M 各自如权利要求 1 至 5 中任一项所定义,通过将

a) 二氨基苯基甲烷与

b) 一种通式(II)的碳酸烷基酯



其中 R_1 和 R_2 各自如权利要求 1 至 5 中任一项所定义,以及 c) 一种通式(III)的金属化合物



其中

M 为碱金属,

R_3 为 OR_1 或 OR_2 , 并且

n 为 1,

反应而实现。

由二氨基苯基甲烷形成的金属氨基甲酸酯

[0001] 本发明提供由二氨基苯基甲烷(MDA)形成的金属氨基甲酸酯及其制备方法。

[0002] 氨基甲酸酯及其制备和用途是已知的。

[0003] 已知一系列方法可用于制备氨基甲酸酯及尿烷。

[0004] 在这些方法中,例如路易斯酸,如铈盐(US 3,763,217)、铝屑与碘和 Hg 促进剂(US 4,550,188)、锌盐、铁盐、铈盐和锡盐(US 4,268,683、4,268,684、EP 391473)用作催化剂。这些方法的工业应用的不利之处在于有时转化率低、选择性低,或者两者都存在。

[0005] 当使用大量过量的碳酸二烷基酯(胺:碳酸酯为 1:20)时,可在例如用路易斯酸(Pb 盐作为催化剂)催化的方法中获得高选择性和高产率(WO 98/55451、WO 98/56758)。大量过量的碳酸二烷基酯导致大量的循环物流。

[0006] 在其它情形中,当将尿烷化过程中形成的脲通过另外的反应重新热解离为相应的尿烷时,可实现尿烷的高产率(EP 048371(催化剂:铅盐、钛盐、锌盐和锆盐),EP 391473(催化剂:锌盐))。重新解离需要额外的能量密集型步骤。

[0007] 使用路易斯酸作为均相催化剂时的另一个缺点是产物中存在催化剂残留物,并且不能完全除去。

[0008] WO 2007/015852 描述了路易斯酸非均相催化剂用于芳香族胺类的尿烷化的用途。这省去了复杂的均相催化剂的去除过程。所得的转化率对于工业规模的应用而言过低,并随着非均相催化剂寿命的增加而与选择性一起降低。

[0009] 已知尿烷可通过使用碱性化合物,例如碱金属醇盐或碱土金属醇盐,由芳香族胺制备。

[0010] DE 3202690 描述了通过使苯胺和碳酸二烷基酯在少量金属醇盐催化剂的存在下制备芳香族尿烷。实施例中描述的转化程度不完全,且所达到的选择性对工业应用而言不足。

[0011] Journal of Organic Chemistry, 2005, 70, 2219-2224 描述了苯胺与大量过量的碳酸二甲酯(40 倍过量)在过量的碱,如甲醇钠(NaOMe)或叔丁醇钾(KOtBu)的存在下的反应。使用 NaOMe 时,在 210 分钟的反应时间后获得的选择性为 67%。使用 KOtBu 时,在 1 分钟后选择性为 100%,但是,随着反应时间的增加,由于形成 N-甲基苯基氨基甲酸酯副产物,选择性降低至 60%。未描述转化率和分离后的收率。

[0012] N-芳基氨基甲酸酯可转化为异氰酸酯。该方法是已知的。该方法可通过不含光气的路线制备二异氰酸酯。该方法特别用于制备脂族二异氰酸酯。

[0013] 对于芳香族二异氰酸酯、通过不含光气的方法制备是困难的,因为由于芳香族化合物的高反应性,会发生一系列副反应。但是,如果可通过不含光气的方法制备芳香族二异氰酸酯——其在工业上非常重要,则是期望的。

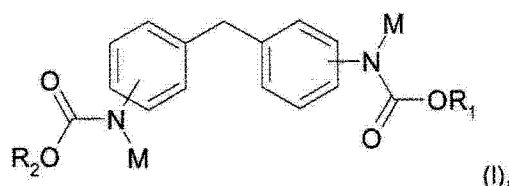
[0014] 本发明的一个目的是找到一种向通过不含光气的方法进行的芳香族二异氰酸酯的制备过程提供原料的简单方法,所述芳香族二异氰酸酯以高选择性、高产率和高纯度制备。

[0015] 令人惊奇地,已发现,可将基于二氨基苯基甲烷(MDA)的金属氨基甲酸酯分离为纯

态形式。在与质子型化合物反应后,尤其是与醇或优选地与水反应后,它们可转化成相应的二氨基甲酸酯(MDU),在随后的步骤中,通过热裂解形成 MDI (二苯基甲烷二异氰酸酯)。

[0016] 因此,本发明提供通式(I)的金属氨基甲酸酯:

[0017]



[0018] 其中 R_1 和 R_2 相同或不同,并且各自为具有 1-18 个碳原子的烷基基团,M 为碱金属原子。

[0019] 特别优选具有 2-7 个碳原子的烷基,其可为支化的、未支化的或环状的,尤其是支化的或未支化的。

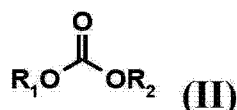
[0020] 在本发明的一个优选实施方案中, R_1 和 R_2 相同。

[0021] 本发明还提供一种制备通式(I)的金属氨基甲酸酯的方法,通过将

[0022] a) 二氨基苯基甲烷与

[0023] b) 一种通式(II)的碳酸烷基酯

[0024]



[0025] 其中 R_1 和 R_2 各自如上定义,以及

[0026] c) 一种通式(III)的金属化合物反应而进行,

[0027] $M(R_3)_n$

[0028] 其中

[0029] M 为碱金属金属原子,

[0030] R_3 为 OR_1 或 OR_2 ,或者为氨基化物或烷基硅基氮化物(alkylsilazide),并且

[0031] n 等于 1。

[0032] 在本发明的一个实施方案中,烷基链 R_1 和 / 或 R_2 用杂原子改性。杂原子可为卤素原子,优选氟原子和 / 或氯原子,更优选氟原子。在另一个实施方案中,杂原子为氧原子。它们优选地以醚基的形式存在。

[0033] 已发现,使用烷基中具有杂原子的碳酸二烷基酯制备的尿烷可特别容易地裂解以形成异氰酸酯。

[0034] R_1 和 / 或 R_2 优选地为乙基、丙基、丁基、二-2-甲基丙基、二-2-甲基丙基、二-3-甲基丁基、二正戊基、2-甲氧基乙基、2-乙氧基乙基或 2,2,2-三氟乙基。

[0035] R_1 和 R_2 更优选相同。其优点在于,在制备本发明产物(I)的过程中,以及在对尿烷进行任何其它处理以及其向异氰酸酯转化的过程中,过程中的产物更少。

[0036] 通式(I)的化合物在室温下为固体,并且可没有任何问题地从反应溶液中以高纯度移出。如果需要,它们可在另一个处理步骤中纯化。

[0037] 通式(I)的化合物如上所述通过组分 a)、b) 和 c) 的反应制备。

[0038] 所使用的二氨基苯基甲烷(MDA)可以是任意混合比例的任何异构体。优选使用

2, 4'-二氨基苯基甲烷、4, 4'-二氨基苯基甲烷、2, 2'-二氨基苯基甲烷及更高级的同系物(多氨基多苯基甲烷)及异构体混合物。

[0039] 在本发明的一个优选实施方案中,碳酸二烷基酯 b) 选自碳酸二乙酯、碳酸二正丙酯、碳酸二正丁酯、碳酸二-2-甲基丙酯、碳酸二-3-甲基丁酯、碳酸二正戊酯、碳酸双-2-甲氧基乙酯、碳酸双-2-乙氧基乙酯、碳酸双-2, 2, 2-三氟乙酯。

[0040] 金属化合物 c) 优选地包括碱性有机金属化合物,尤其是碱金属化合物。它们可以为,例如包含氮原子的化合物,如氨基化物,例如氨基钠,或者包含硅原子和氮原子的化合物,如六甲基二硅基氨基锂(lithium hexamethyldisilazide)。

[0041] 更优选地,碱包括碱金属的醇盐。

[0042] 碱金属 M 优选地为锂、钠或钾。醇基优选地与所使用的通式(II)的碳酸烷基酯中的醇基相同。

[0043] 通式(I)的化合物优选地在标准压力在 100 至 150℃ 的温度制备,该方法的产率为 95-100%。

[0044] 在反应中,碳酸酯基团与氨基基团的比例为 1:1 至 10:1,更优选地为 2:1 至 3:1。

[0045] 金属化合物 c) 优选地以化学计量的量使用,更优选地以 1:1 的摩尔比使用,基于氨基计,即以每摩尔氨基约 1 摩尔碱的比例使用。

[0046] 本发明的金属氨基甲酸酯可如上所述通过使用水重新质子化而转化成纯的 MDU。

[0047] 通过一种简单的方法即可制备纯的金属氨基甲酸酯从而使得本发明目的得以实现这一事实是本领域技术人员无法预见的。

[0048] 另外,不需要使用大量过量的组分 b)。尽管 MDA 的两个氨基的反应性不同,但两个氨基具有一致的转化率。