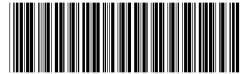


(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103261174 A

(43) 申请公布日 2013. 08. 21

(21) 申请号 201180059241. 8

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 10. 20

C07D 243/08 (2006. 01)

C07D 295/023 (2006. 01)

(30) 优先权数据

61/412, 026 2010. 11. 10 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013. 06. 07

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/057045 2011. 10. 20

(87) PCT申请的公布数据

W02012/064483 EN 2012. 05. 18

(71) 申请人 陶氏环球技术有限责任公司

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 S · W · 金

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 吴亦华

权利要求书2页 说明书13页

(54) 发明名称

含氮化合物转氨基制造环状和环状 / 无环多
胺混合物

(57) 摘要

本发明描述了从反应物制备多胺产物混合物的转氨基方法，所述反应物包含在含氮基团之间具有二元碳间距的混合含氮化合物（二元组分）。还可以使用在含氮基团之间具有第二碳原子间距的第二含氮组分。所述二元组分和第二组分之间的摩尔比可以调节，以针对期望的最终用途定制产物组成。

1. 制造含环状多胺的产物混合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供包含一种或多种含氮化合物的反应组合物,所述含氮化合物具有二元组分和任选的第二组分,所述二元组分具有至少两个通过二元碳原子间距(C2间距)相互隔开的非叔胺基,所述第二组分具有至少两个通过第二碳原子间距相互隔开的含氮基团;和

(b) 将所述反应组合物在加氢/脱氢催化剂存在下进行转氨基反应,以得到含环状多胺的混合物。

2. 制造含环状多胺的产物混合物的方法,所述方法包括以下步骤:

(a) 提供指示转氨基产物混合物组成随反应组合物中二元组分与第二组分的摩尔比变化的信息,所述二元组分具有至少两个通过二元碳原子间距(C2间距)相互隔开的非叔胺基,所述第二组分具有至少两个通过第二碳原子间距相互隔开的含氮基团;和

(b) 利用所述信息提供反应混合物;和

(c) 将所述反应混合物在加氢/脱氢催化剂存在下进行转氨基反应。

3. 任何前述权利要求的方法,其中所述二元组分和第二组分提供在单个含氮化合物中。

4. 制造高哌嗪和/或高哌嗪部分的方法,所述方法包括以下步骤:

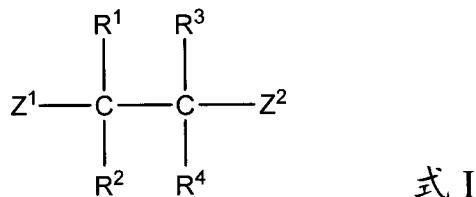
(a) 提供反应组合物,所述组合物包含(i)

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、或

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 、或其混合物,或(ii)1,3-二氨基丙烷和乙二胺的混合物;或(iii)1,3-二氨基丙烷和1,2-丙二胺的混合物;和

(b) 将所述反应组合物在加氢/脱氢催化剂存在下进行转氨基反应,以得到包含高哌嗪和/或高哌嗪部分的产物混合物。

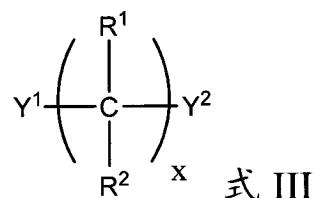
5. 权利要求1或2的方法,其中所述二元组分包括具有下式的多胺:



其中 Z^1 和 Z^2 独立地是伯或仲胺;和

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是H、或取代和未取代的烃基。

6. 权利要求1、2、4或5的方法,其中所述第二组分具有选自如下的式:

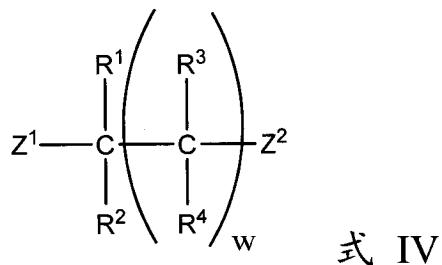


其中 Y^1 和 Y^2 各自是CN;

x 是1至约10的整数;

R^1 和 R^2 独立地是H或取代和未取代的烃基;

或下式



其中 Z^1 和 Z^2 独立地是伯或仲胺；

R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 独立地是 H 或取代和未取代的烃基；和

W 是 2 或更大的整数。

7. 权利要求 1 或 2 的方法，其中所述第二组分包含第二含氮化合物，所述第二含氮化合物具有 (i) 至少两个通过三元碳原子间距 (C3 间距) 相互隔开的非叔胺基、(ii) 至少两个通过一元碳原子间距 (C1 间距) 隔开的腈官能度、(iii) 通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的至少一个腈官能度和一个非叔胺官能度、或 (iv) 其组合。

8. 任何前述权利要求的方法，其中所述多胺产物混合物包含多胺产物同类物的混合物。

9. 权利要求 1、2 和 4-8 任一项的方法，其中所述二元组分与所述第二组分的摩尔比在约 0.1 : 1 至约 10 : 1 的范围内。

10. 权利要求 9 的方法，其中所述摩尔比为约 1 : 1。

11. 权利要求 1、2 和 4-9 任一项的方法，其中所述摩尔比小于约 1 : 1。

12. 任何前述权利要求的方法，其中所述催化剂包含 Pt、Pd、Rh、Re、Ru、Ni、Cu、Co 及其组合的至少一种。

13. 任何前述权利要求的方法，其中所述转氨基在包含 Ni 和 Re 的多相催化剂存在下发生。

14. 任何前述权利要求的方法，其中所述反应组合物还包含约 0.1 至约 50 摩尔% 氢 / 摩尔反应物。

15. 能够通过任何前述方法权利要求得到的多胺混合物。

含氮化合物转氨基制造环状和环状 / 无环多胺混合物

技术领域

[0001] 本发明涉及从包含含氮化合物的反应物利用转氨基制备胺产物混合物的方法，所述含氮化合物含有在非叔胺基团之间具有二元碳原子间距的二元组分和任选的在含氮基团之间具有碳原子间距的第二组分。所述二元组分与任选的第二组分之间的摩尔比可以调节，以针对期望的最终用途定制产物组成。

背景技术

[0002] 转氨基是氨基从一种化合物向另一种转移，或化合物内氨基的换位。转氨基可用于从较低分子量的含氮化合物例如胺或腈制备胺化合物和胺化合物混合物。转氨基可以提供无环和 / 或环状的胺产物。英国专利 No. 1508460 描述了乙二胺 (EDA) 的转氨基。美国专利 No. 4,568746 和 7,053,247 也描述了 EDA 的转氨基。英国专利 No. 1551127 描述了 1,3-二氨基丙烷 (1,3-DAP) 的转氨基。JP2006/306790 将 1,3-DAP 与乙二醇在脱水催化剂例如活性氧化铝存在下在 300°C 反应，以 24% 收率得到高哌嗪 (hPIP)。该技术文献描述了从 EDA 和 1,3-二溴丙烷的混合物制造 hPIP。参见 Huaxue Shiji, 2006, 28(5), 311-312。美国专利 No. 6,465,601 描述了通过取代的酚类化合物（曼尼希碱）与另一种胺转氨基来制备混合胺。所述混合胺可用作可固化环氧树脂和聚氨酯体系的促凝剂 (accelerator)。

[0003] 虽然已经证明了转氨基本身作为工业规模制造胺的可行方式，但仍有几个问题。首先，针对期望的最终用途定制产物混合物的能力可能有限。另外，一些方法产生的混合物中环状含量或无环含量不容易控制，从而不能提供针对给定应用改进最终用途性能的产物混合物。此外，其他方法必须通过再循环将所述系列的高级成员分解成二聚体和三聚体。环状物质是许多应用所期望的。例如，hPIP 含量在环氧固化应用中以及润滑油和燃料组合物中有用。但是，其他方法以低收率产生 hPIP 或产生必须处置的副产物盐。具有一种可以从容易获得的起始材料开始、能够针对给定的最终用途应用进行定制从而改变胺的环状 / 无环混合物的方法，将是所希望的。

发明概述

[0005] 本发明提供了利用转氨基技术制备环状和环状 / 无环多胺产物混合物的改进的策略。本发明部分基于利用采用一种或多种混合含氮反应物的反应组合物。所述混合含氮反应物包含一种或多种含氮化合物，所述含氮化合物具有至少两个通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的非叔胺基和任选的至少两个通过第二碳原子间距相互隔开的含氮基团。所述碳原子间距可以提供在单个化合物中或分开的化合物中。另外，所述第二碳原子间距可以具有二元或其他碳原子间距（例如，一元 (C1) 或更大元间距）。

[0006] 在本文中使用时，术语“碳原子间距”是指所述含氮化合物的含氮基团之间的碳原子数量。例如，当含氮基团是胺基时，术语二元间距是指胺基被两个碳原子的主链间距隔开，而术语三元间距是指胺基被三个碳原子的主链间距隔开。

[0007] 在本文中使用时，术语多胺是指包括至少两个胺基的化合物。对于包含多胺的含氮反应物而言，所述反应物的至少两个胺基是非叔胺基。因此，多胺反应物的至少两个胺基

可以是伯胺基、仲胺基、或其组合。只要多胺反应物包括至少两个非叔胺基，所述反应物还可以任选地包括叔胺基。

[0008] 在本文中使用时，术语环状是指包含至少约 1 重量%、优选至少约 5 重量%、更优选至少约 10 重量% 环状产物的多胺产物混合物

[0009] 利用本发明方法制造的多胺产物可以包括两个或更多个伯、仲和 / 或叔胺基，或其组合。优选的多胺反应物是伯二胺。

[0010] 利用本发明方法制造的多胺产物组合物的性质可以针对期望的最终用途简单地通过调节反应组合物中含氮组分之间的摩尔比而容易地定制。在一些情况下，可以选择摩尔比以有利于产物混合物包含相对更高量的环状材料。当使用某些反应物时，这种策略可用于产生具有显著量 hPIP 和具有 hPIP 部分的化合物的产物混合物。在其他情况下，可以选择摩尔比以有利于产物混合物包含相对更高量的无环材料。本发明的实践可用于制备含新型多胺同类物 (congener) 产物的组合物，例如三胺、四胺或其他多胺的同类物。在本文中使用时，多胺产物的同类物是多胺产物的包含相同 N 原子数的变体、或不同的构造。

[0011] 本发明的方法提供了可用于各种最终用途应用的混合多胺的生产，并且与只使用单独一种反应物相比，提供了对所生成的产物组成的好得多的控制。

[0012] 在一个方面，本发明涉及制造含环状多胺的多胺混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0013] (a) 提供包含一种或多种含氮化合物的反应组合物，所述含氮化合物具有二元组分和任选的第二组分，所述二元组分具有至少两个通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的非叔胺基，所述第二组分具有至少两个通过第二碳原子间距相互隔开的含氨基团；和

[0014] (b) 将所述反应组合物在加氢 / 脱氢催化剂存在下进行转氨基反应，以得到含环状多胺的混合物。

[0015] 在另一个方面，本发明涉及制造含环状多胺的产物混合物的方法，所述方法包括以下步骤：

[0016] (a) 提供指示转氨基产物混合物组成随反应组合物中二元组分与第二组分的摩尔比变化的信息，所述二元组分具有至少两个通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的非叔胺基，所述第二组分具有至少两个通过第二碳原子间距相互隔开的含氨基团；和

[0017] (b) 利用所述信息提供反应混合物；和

[0018] (c) 将所述反应混合物在加氢 / 脱氢催化剂存在下进行转氨基反应。

[0019] 在另一个方面，本发明涉及制造高哌嗪和 / 或高哌嗪部分的方法，所述方法包括以下步骤：

[0020] (a) 提供反应组合物，所述组合物包含 (i)

[0021] H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂、或

[0022] H₂NCH₂CH(CH₃)NHCH₂CH₂CH₂NH₂、或其混合物，或 (ii) 1,3- 二氨基丙烷和乙二胺的混合物；或 (iii) 1,3- 二氨基丙烷和 1,2- 丙二胺的混合物，和

[0023] (b) 将所述反应组合物在加氢 / 脱氢催化剂存在下进行转氨基反应，以得到包含高哌嗪和 / 或高哌嗪部分的产物混合物。

[0024] 在另一个方面，本发明涉及制造含环状多胺的产物混合物的方法，其中所述反应组合物包含至少第一含氮化合物和第二含氮化合物，所述第一含氮化合物包含具有至少两

个通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的非叔胺基的二元组分, 所述第二含氮化合物包含第二组分, 所述第二组分具有 (i) 至少两个通过三元碳原子间距 (C3 间距) 相互隔开的非叔胺基、(ii) 至少两个通过一元碳原子间距 (C1 间距) 隔开的腈官能度、(iii) 通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的至少一个腈官能度和一个非叔胺官能度、或 (iv) 其组合。

[0025] 在另一个方面, 本发明涉及制造含多胺的产物混合物的方法, 所述产物混合物包含三胺的多胺同类物例如二亚乙基三胺 (DETA) 和四胺的多胺同类物, 例如三亚乙基四胺 (TETA)。

[0026] 在另一个方面, 本发明涉及制造含环状多胺的混合物的方法, 其中所述二元组分与非二元组分的摩尔比在约 10 : 1 至约 0.1 : 10, 任选约 0.9 : 1 至约 2 : 1 的范围内, 任选约 1 : 1。

[0027] 在另一个方面, 本发明涉及制造主要含无环多胺的混合物的方法, 其中所述二元组分与所述第二组分的摩尔比小于约 1 : 1, 任选小于约 1 : 2, 任选小于约 1 : 3, 任选小于约 1 : 4。

[0028] 在另一个方面, 本发明涉及通过本发明的方法得到的多胺混合物。

[0029] 优选实施方式的详细描述

[0030] 现在将详细参考本发明的代表性实施方式。虽然本发明将结合所列举的实施方式进行描述, 但应理解它们不意图将本发明限制于那些实施方式。相反, 本发明意欲涵盖可以包括在权利要求书限定的本发明范围内的所有替代、修改和等价方案。

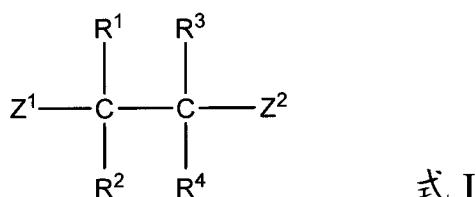
[0031] 本领域技术人员将认识到与本文中描述的相似或等效的很多方法和材料, 它们可被用于实践本发明并在本发明的范围之内。本发明决不限于所描述的方法和材料。

[0032] 本文中提到的所有出版物和专利, 为了描述和公开例如在所述出版物中描述的可能结合当前描述的发明进行利用的结构和方法, 以它们相应的全部内容通过引用并入本文。

[0033] 除非另有定义, 否则在本文中使用的技术和科学术语都与本发明所属领域的普通技术人员通常了解的含义相同。虽然本发明的实践或测试中可以使用与本文中所描述的相似或等效的任何方法、装置和材料, 但是现在描述的是优选的方法、装置和材料。

[0034] 在本发明的一个方面, 具有二元组分的含氮反应物是可以由下式表示的多胺:

[0035]



[0036] 其中 Z¹ 和 Z² 独立地是伯或仲胺; 和

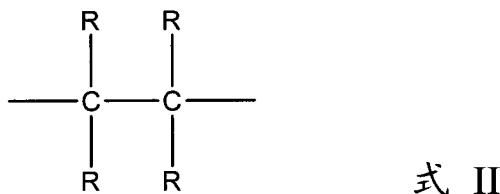
[0037] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 独立地是 H 或取代和未取代的烃基。

[0038] 可以用于本发明中的烃基包含直链、支链或环状烃基, 例如烷基、芳基、芳烷基等等; 包含一个或多个杂原子的单价部分; 包含一个或多个氧化烯重复单元例如 -R⁵O- 的聚醚链, 其中 R⁵ 通常是 2 至 5 个碳原子的亚烷基; 至少 2 个重复单元的其他低聚或聚合物链; -R⁶NR¹R²- , 其中 R¹ 和 R² 如上所定义, R⁶ 是至少 2、优选 2 至 5 个碳原子的亚烷基。优选

地, R¹ 至 R⁴ 的每一个独立地是 H 或直链、支链、或环状烃基, 例如 1 至 10 个碳原子、优选 1 至 3 个碳原子的烷基。更优选地, R¹ 至 R⁴ 的每一个是 H。

[0039] 用于式 I 中的优选的二元间隔基团具有下式

[0040]



[0041] 其中各 R 独立地是环结构的单价部分或共成员, 所述环结构带有在待使用的转氨基条件下对与胺基的反应通常是惰性的一个或多个其他 R 基团或 N-取代基。各 R 独立地可以是 H、直链、支链、环状、取代、未取代、脂族、芳族、饱和和 / 或不饱和的。在一些实施方式中, 任何 R 独立地可以是接枝或以别的方式连接到所述原子的低聚和 / 或聚合链。示例性的接枝物可以是例如聚氨酯、聚(甲基)丙烯酸类、聚酯、聚烯烃、聚醚、氟化的、这些的组合等等。在其他示例性的实施方式中, 各 R 独立地是 H、1 至 20 个碳原子的烃基、含杂原子的基团例如醚部分、或具有式 -R¹R² 的伯或仲胺部分, 其中 R¹ 和 R² 如上定义, 包含一个或多个杂原子和 1 至 50 个碳原子; 取代或未取代的芳基, 等等。更优选地, 各 R 独立地是 H、1 至 4 个碳原子的烃基、或 1 至 4 个碳原子的醚。最优选地, 各 R 是 H 或甲基或乙基。

[0042] 在第一和第二非叔胺基之间具有二元 (C2) 间距的有用多胺的实例包括乙二胺 (EDA)、丙二胺 (也称为 1,2-丙二胺或 PDA)、1,2-环己二胺; 2-甲基-1,2-丙二胺; 2-乙基-1,2-丁二胺; 1,2-丁二胺; 1,2-辛二胺; 这些的组合, 等等。最优选 EDA。所述 C2 间隔基团可以是较大结构的部分, 所述结构可以是无环、环状、支链、直链、取代、未取代、脂族、芳族、饱和、和 / 或不饱和的。在分子中具有二元和三元间距两者的多胺的实例是 H₂NCH₂CH₂NHCH₂CH₂CH₂NH₂。其他这样的混合二元和三元多胺是已知的并且包括

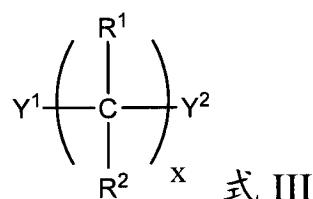
[0043] H₂NCH₂CH(CH₃)NHCH₂CH₂CH₂NH₂ 和

[0044] NH₂CH₂CH₂NHCH(CH₃)CH₂CH₂NH₂。

[0045] 在本发明的一方面, 可以使用第二含氮组分。所述第二含氮组分优选具有至少两个官能团, 所述官能团具有 (i) 至少两个通过三元碳原子间距 (C3 间距) 相互隔开的非叔胺基团、(ii) 至少两个通过一个碳原子 (C1 间距) 隔开的腈官能度、(iii) 通过二元碳原子间距 (C2 间距) 相互隔开的至少一个腈官能度和一个非叔胺官能度、或 (iv) 其组合。

[0046] 含氮第二组分反应物的实例包括腈和多胺。优选的腈可以由式 III 表示。

[0047]



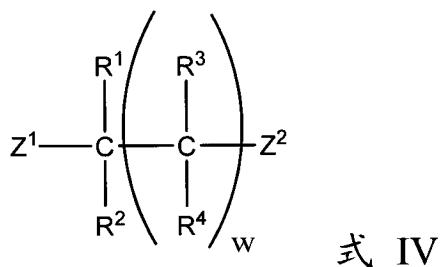
[0048] 其中 Y¹ 和 Y² 各自是 CN, x 是 1 至约 10, 优选 1 至约 5 的整数, 最优选 1;

[0049] 或 Y¹ 是 CN 和 Y² 独立地是非叔胺, x 是 2 至约 10, 优选 2 至约 5 的整数, 最优选 2; 和

[0050] R¹ 和 R² 如上定义。

[0051] 优选的多胺第二反应物可以由式 IV 表示。

[0052]



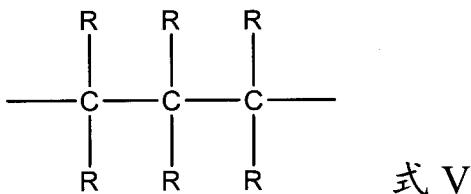
[0053] 其中 Z¹ 和 Z² 独立地是伯或仲胺；

[0054] R¹、R²、R³ 和 R⁴ 如上定义；和

[0055] W 是 2 或更大的整数，优选 2 至约 10，更优选约 2 至约 5。

[0056] 在第二含氮组分中利用的间隔基团可以是较大结构的部分，所述结构可以是支链、直链、取代、未取代、脂族、芳族、饱和、和 / 或不饱和的。用于多胺第二组分的优选间隔基团是具有下式的 C3 部分

[0057]



[0058] 其中各 R 如上面对于式 II 的定义。

[0059] 可用作所述第二组分的有用的腈化合物的实例包括二腈、氨基腈及其组合。有用的腈的具体实例包括丙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、2-氨基乙腈、3-氨基丙腈、4-氨基丁腈、2-甲基丙二腈和 2-甲基丁二腈。

[0060] 可用作第二组分的多胺的实例包括 1,3-二氨基丙烷 (1,3-DAP)、1,3-戊二胺；1,3-丁二胺；2,2-二甲基-1,3-丙二胺；2,2-二乙基-1,3-丙二胺；1,3-二氨基-2-苯基丙烷；2-(氨甲基)-2-甲基-1,3-丙二胺；1,4-二氨基丁烷；1,5-二氨基戊烷；六亚甲基二胺；这些的组合，等等。最优先选 1,3-DAP。间隔基团可以是较大结构的部分，所述结构可以是无环、环状、支链、直链、取代、未取代、脂族、芳族、饱和、和 / 或不饱和的。

[0061] 在优选的反应混合物实施方式中，所述第一组分包含第一多胺和第二多胺，所述第一多胺包括至少在胺基之间具有 C2 间距的乙二胺 (EDA)，和第二多胺包括至少在胺基之间具有 C3 间距的 1,3-DAP。

[0062] 所述反应组合物按照本发明实践进行转氨基，产生包含许多有用的多胺产物的产物混合物。它们包括主要是环状的多胺产物，但是也可以存在为环状和无环产物的混合物。多胺产物可以是三、四或更高级胺，通常包括所述胺基之间的二元和 / 或三元间距。

[0063] 在将 EDA 和 1,3-DAP 的混合物进行转氨基的本发明实践模式中，示例性的无环胺产物包括三胺同类物：二亚乙基三胺 (DETA)、N-(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺和二亚丙基三胺，四胺同类物：三亚乙基四胺 (TETA)、N,N'-双(3-氨基丙基)乙二胺、1-(2-氨基乙基)二亚丙基三胺、N1-[2-[(2-氨基乙基)氨基]乙基]-1,3-丙二胺、N,N'-双(2-氨基乙基)-1,3-丙二胺、和三亚丙基四胺；和若干五胺同类物。

[0064] 环状产物的实例包括哌嗪 (PIP)、高哌嗪 (hPIP)、N-2- 氨乙基哌嗪 (AEP)、N-3- 氨丙基哌嗪、N, N' - 双 -(2- 氨乙基)- 哌嗪 (DAEP)、N, N' - 双 -(3- 氨丙基) 哌嗪、N-2 氨乙基 -N' -3- 氨丙基哌嗪、N-[2-(1- 哌嗪基) 乙基] 乙二胺 (PEEDA)、N-2- 氨乙基高哌嗪、N-3- 氨丙基高哌嗪、N-2- 氨乙基 -N' -3- 氨丙基高哌嗪等等。

[0065] 有利地, 可以进行含氮组分例如腈与具有二元和三元间距的多胺的混合物的转氨基, 以在产物混合物中提供显著量环状产物。所述环状产物包括显著量的具有 6 和 7- 元环的环状胺, 所述环状环中氨基之间为二元和 / 或三元间距。例如, EDA 和 1,3-DAP 的混合物可以形成显著量的哌嗪和高哌嗪 (hPIP)。

[0066] 可以实践本发明以提供具有显著环状含量的胺混合物。这是非常有利的, 因为存在强烈需要产物混合物中的环状含量的许多用途。含有环状物质的胺混合物在用于环氧固化剂和 / 或油和燃料添加剂中时已经显示出益处。本发明的产物混合物的其他示例性用途包括其他聚合物固化、烃纯化、腐蚀抑制剂、催化剂、表面活化、沥青组合物、矿物加工助剂、织物柔软剂、纺织品添加剂、表面活性剂、催化剂、纸上浆组合物等等。

[0067] 可以实施本发明以有利于环状产物的形成。例如, 具有二元间距的多胺 (例如, 在诸如 EDA 或 PDA 的材料的情况下 C2 键) 可以通过转氨基自环化, 形成具有 6- 元环的环状二胺。在 EDA 的情况下, 这种通过转氨基的环化产生哌嗪。

[0068] 确实, 多胺例如 EDA 在其自身转氨基时, 可以自环化成 PIP, 但是不形成具有 7- 元环的高哌嗪或其他环胺, 因为只有具有二元间距的胺可用作反应物。然而, 当多胺例如 EDA 在具有三元间距的多胺例如 1,3-DAP 存在下进行转氨基时, 具有二元间距的多胺可以本身自环化, 形成哌嗪部分, 另外, 这两种多胺还可以彼此反应, 形成取代或未取代的具有 7 元环的环状胺, 所述环中 N 原子在 1 和 4 位。因此, 在环的一侧, 所述氮原子被 C2 部分隔开。在环的另一侧, 所述氮原子被 C3 部分隔开。这种取代或未取代的环状胺应该被称为 hPIP 衍生物, 其中 C2 部分、C3 部分、或 N 原子可以被上面定义的基团例如 R、R¹、和 / 或 R² 取代或未取代。未取代的 hPIP 衍生物只包含 H 作为 C2 部分、C3 部分和 N 原子的取代基。未取代的衍生物是 hPIP 本身。

[0069] 理论上, 具有三元间距的一种或多种多胺 (例如 1,3-DAP 与自身反应的环化) 视情况可以自反应或共反应, 形成具有 8 元环的环状多胺。然而, 与 6 和 7 元环相比, 8 元环在热力学上是不利的。因此, 只有具有三元间距的胺的转氨基可以预期产生即使有也很少的 8 元环胺产物。相反, 只有具有三元间距的胺的转氨基主要形成无环的高分子量胺产物。参见申请人与此同一日期提交的共同未决申请, 题为 TRANSAMINATION OF N-CONTAINING COMPOUNDS TO HIGHMOLECULAR WEIGHT POLYALKYLENEAMINES, US SN61/412,029。然而, 包含具有二元和三元间距的多胺的混合物的反应混合物容易形成具有 6 和 7- 元环的环状多胺, 但是即使有也很少发生 8 元环的形成。

[0070] 进行转氨基的第一含氮反应物的摩尔比可以在宽范围内变动。然而, 二元间距的反应物和三元间距的反应物的摩尔比是影响转氨基后产生的产物混合物的组成的重要因素。例如, 当使用的反应混合物中二元组分例如具有二元间距的一种或多种多胺与第二组分例如优选具有三元间距的一种或多种多胺的摩尔比在约 0.1 : 1 至约 10 : 1、优选在约 0.5 : 1 至约 5 : 1 范围内时, 可以形成环状产物。当利用其中使用了大致等摩尔量的具有二元和三元间距的多胺的反应物混合物时, 特别有利于 6 和 7 元环状产物的混合物。例

如,当具有二元间距的多胺与具有三元间距的多胺的摩尔比在约 0.7 : 1 至约 3 : 1 的范围内、优选约 0.8 : 1 至约 2 : 1、更优选约 0.9 : 1 至约 2 : 1、更优选约 1 : 1 时,能够有利于环状产物的形成。

[0071] 另一方面,如果更期望最大化无环胺产物的量同时最小化环状产物的含量,那么具有二元间距的多胺与具有三元间距的多胺的摩尔比应该小于 1 : 1,优选小于约 1 : 2,更优选小于约 1 : 3,并且甚至更优选小于约 1 : 4。

[0072] 通过在这样的范围内改变摩尔比,可以得到具有适合期望的最终用途的定制组成的产物混合物。因此,可以得到指示针对给定设置的转氨基条件所期望产生的产物组成随在合适的摩尔比范围内的二元组分与所述第二组分之比的变化的信息。利用这种信息,可以利用有效提供期望的产物组成的摩尔比来实施转氨基。可以选择摩尔比以有利于环状产物的形成。或者,根据如上所述的摩尔比,可以选择摩尔比以有利于无环产物的形成。还可以调节其他反应条件,用来帮助定制产物混合物。可用于定制产物组成的其他反应条件的实例包括催化剂的性质、在多相催化剂的情况下催化剂在其载体上的浓度、催化剂的物理形态、反应压力、反应期间 H₂ 的浓度、转化率、温度、再循环、这些的组合等等。

[0073] 有用的载体材料可以根据它们的载体部分尺寸、更特别是平均载体部分尺寸来描述。平均载体部分尺寸可以描述为载体材料的平均最长或长度尺寸。平均载体部分尺寸可以通过取多个代表性样品并物理测量在代表性样品中发现的载体材料尺寸来确定。这样的样品可以通过各种表征技术取得,例如通过扫描电子显微术 (SEM)。在一些方面,所述载体部分可以提供成挤出物的形式。直径约 1/8" (3.175mm) 或更小的挤出物可能有用,例如在约 1/32" (0.79375mm) 至约 1/8" 的范围内。优选挤出物的直径约 1/16" (1.5875mm)。

[0074] 从转氨基产生的产物混合物可以原样使用、包装储存、或根据期望的最终用途按需改性。在一种实践模式中,产物混合物可以包含具有一定范围挥发性的胺产物。如果 VOC 限制规定可适用,那么可以除去更挥发性组分,然后将其余进行使用、储存、或以别的方式处理。如果粘度限制规定可适用,那么通过精炼更挥发性 (粘性较低) 的组分可以得到更粘的组分,然后将其余进行使用、储存或以别的方式处理。除去的组分、甚至一些副产物具有商业价值并且可能有很多用途。这些包括再循环作为转氨基反应的原料、提炼以回收一些更纯形式的所述产物、在其他反应中用作反应物、原样或以任何期望的改性作为产物例如环氧固化剂、这些的组合等等。产物混合物的不同组分可以具有不同的用途,因此所述产物混合物可以基于期望的最终用途分离成这些组分。

[0075] 本发明的反应组合物的转氨基可以用各种方式进行。根据优选的实践模式,在合适的催化剂存在下和有效引起转氨基反应的温度和压力条件下,将反应物在合适的反应器容积中合并并引起反应。

[0076] 本发明的方法可以在任何合适的反应器中实施。这些包括分批反应器、连续固定床反应器、浆态床反应器、流化床反应器、催化蒸馏反应器、这些的组合等等。

[0077] 本发明的转氨基实践中可以使用各种催化剂。催化剂可以是酸性、碱性、中性的,或可以使用不同催化剂的组合。代表性的类别包括催化剂金属、合金、金属间组合物、或金属盐 (例如氧化物、氮化物、磷酸盐、硅酸盐等)、或一种或多种过渡金属包括镧系元素和 / 或锕系元素系列的混合物。适用于胺化学的各种各样的催化剂描述在美国专利 No. 6,534,441、5,256,786、5,073,635、4,983,735、5,030,740、4,927,931、5,222,599、

4, 906, 782、4, 922, 024、4, 806, 517、4, 584, 405、4, 552, 961、5, 455, 352、5, 248, 827、4, 602, 091 中。也参见俄罗斯专利 2226188 和 2186761。所述催化剂可以呈现为金属、合金、混合物、金属间组合物、作为化合物例如氧化物、氢氧化物、盐、醇盐、硅酸盐、磷酸盐、作为络合物等等，有载体或无载体。

[0078] 在优选实施方式中，所述催化剂结合了一种或多种加氢和 / 或脱氢催化剂。加氢通常是指涉及添加氢的化学反应，并且所述方法经常用来还原或饱和有机材料。从有机分子除去氢的逆反应被称为脱氢。已经发现，使用加氢和 / 或脱氢催化剂对于转氨基和实施本发明有用。

[0079] 各种各样的加氢 / 脱氢催化剂是已知的。铂族金属，特别是铂、钯、铑和钌形成高度活性的加氢 / 脱氢催化剂。已知这些是在较低的温度和较低的 H₂ 压力下起作用。还已经开发了非贵金属催化剂，特别是基于镍的催化剂（例如兰尼镍（Raney nickel）和漆原镍（Urushibara nickel）），作为经济替代品。其他加氢 / 脱氢催化剂可以结合铁、铜、铬、钼、钴、锇、铱和 / 或等等。

[0080] 在特别优选的实施方式中，所述催化活性物质结合了包含镍和铼的加氢 / 脱氢催化成分。镍与铼的重量比可以在宽范围内变化。例如，镍与铼的重量比可以在约 1 : 1000 至 1000 : 1，优选 1 : 100 至 100 : 1，更优选 1 : 50 至 50 : 1 的范围内。甚至更理想的是，镍与铼的重量比在这些范围内，条件是所述重量比还大于 1 : 1。在说明性的实施方式中，使用约 3 : 1 至 10 : 1 的重量比将是合适的。在多相催化剂结合了镍和铼的优选实施方式中，有用的载体包括混合氧化铝 - 二氧化硅。合适的催化剂描述在受让人的共同待决美国公布专利申请 2010/0087682 中，所述专利申请为 Stephen W. King 的题为“LOW METAL CATALYST COMPOSITIONS INCLUDING ACIDIC MIXED METAL OXIDE AS SUPPORT”。

[0081] 在本发明的实践中合适的其他催化剂，包括镍、钴和铜催化剂，也描述在受让人的共同待决美国公布专利申请 2010/0137642A1 中，所述专利申请为 Stephen W. King 的题为“LOW METAL LOADED, ALUMINA SUPPORTED, CATALYST COMPOSITIONS AND AMINATION PROCESSES”。

[0082] 催化剂可以是多相的、均相的，或可以使用这些的组合。均相催化剂溶解在反应介质中。说明性的均相催化剂包括被称为 Wilkinson 催化剂的铑基化合物和铱基 Crabtree 催化剂。多相催化剂是与反应介质产生接触的固体，所述反应介质可以是液体、气体或其他流体形式。

[0083] 优选多相催化剂。多相催化剂通常包含一种或多种负载在合适的基质上的催化材料。所述基质可以采用各种形状或组合，例如粉末、粒子、球丸、颗粒、挤出物、纤维、壳、蜂窝状、板等等。所述粒子的形状可以是规则、不规则、树枝状、无树枝状（dendrite-free）、等等。优选的载体本质上是颗粒状或粉末。

[0084] 颗粒状载体可以具有所谓的客体 / 主体结构，所述结构可以通过在较粗糙的（大于 30 目）粒子上吸附或粘附细小的（粒度小于 100 微米，优选小于 50 微米，最优选小于 10 微米）的纳米多孔粒子来制备。较小的粒子被称为客体，而负载它们的大粒子被称为主体。这种在较大粒子上负载小粒子的复合结构提供了很高的总外表面积，同时保持了较粗糙粒子的理想气体通过特性，即低压降。另外，通过利用较小粒子构造这些复合粒子，可以使用便宜的较粗糙粒子。因此，可以制备非常便宜的高度活性的催化剂粒子，因为催化剂床容积

的大部分可以被便宜的下伏 (underlying) 较粗糙粒子占据。

[0085] 所述催化活性材料可以结合到所述客体和 / 或主体粒子之中或之上。催化活性材料通常在形成所述客体 / 主体复合材料之前或之后, 主要结合到客体材料上。客体 / 主体结构及其制造方法进一步描述在美国公布 No. 2005/0095189A1 中。

[0086] 优选地, 所述催化剂和 / 或负载型催化剂组合物在使用之前被煅烧和还原。通常, 煅烧可以在空气或惰性气氛中进行, 例如在基于氮气、氩气、二氧化碳、这些的组合等的惰性气氛中。煅烧可以在各种升高的温度下进行, 例如最高约 1000°C、优选约 200°C 至约 800°C 的温度。用氢或氢与惰性气体 (例如氮) 的混合物还原可以在各种升高的温度下进行, 例如最高约 1000°C、优选约 250–500°C 的温度下。

[0087] 多种材料可以在本发明的实践中充当合适的载体。代表性的实例包括含碳材料、含硅材料 (例如二氧化硅)、金属化合物例如金属氧化物、这些的组合等等。代表性的金属氧化物包括镁、铝、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、锗、锶、乙、锆、铌、钽、钌、铑、钯、银、镉、铟、铁、锡、锑、钡、镧、铪、钨、铼、锇、铱和铂中的一种或多种的氧化物。

[0088] 含碳物质的实例包括活性碳和石墨。合适的活性碳粒子可以来源于各种各样的来源, 包括炭、椰子、泥炭、来自任何来源的任何活性碳、这些中至少两种的组合等等。

[0089] 催化活性材料可以通过各种方式结合到多相催化剂中。在一些情况下, 在载体上首先提供催化剂前体, 然后所述前体后来可以转变成催化剂本身。示例性的程序在行业中是熟知的, 包括溶液浸渍、沉淀、汽相沉积例如物理或化学蒸气沉积技术, 等等。

[0090] 在利用转氨基形成环状多胺中使用的催化剂的量, 是在生产期望的环状多胺中有效的任何量。在分批条件下, 对于每 100 重量份待自环化形成期望的三胺的反应物, 催化剂的量可以在约 0.1 至约 20 重量 %, 优选 1 至 15 重量 % 范围的催化剂。在连续方法中, 通常的策略可以包括引起反应物流动以接触多相催化剂粒子的床。这种情况下, 可以调节空速 (通常以 gmol/(kg 催化剂 / hr) 的单位表示), 从而平衡例如产量和选择性方面的因素。

[0091] 当计算分批或连续法的催化剂重量 % 时, 只使用活性催化物质的实际量来确定催化剂的重量 %。例如, 在示例性的实施方式中, 可能使用 100 重量份多相催化剂粒子来处理含 91 重量份 EDA 和 9 重量份 1,3-DAP 的混合物。所述混合物中可以存在或可以不存在其他胺。反应物的总量是 100 重量份。对于总共 6 重量份的催化剂而言, 多相催化剂粒子可以包括 5 重量份 Ni 和 1 重量份 Re 作为金属。在这种情况下, 分批反应器将包括 6 重量份催化剂 /100 重量份反应物。为了本发明的目的, 如果催化剂作为分子例如氧化物等存在, 那么只使用活性金属催化剂成分的重量来确定所述重量 %。

[0092] 转氨基反应组合物可以与催化剂在促进闭环反应的任何合适温度下接触, 产生期望的环状多胺。通常, 保持所述温度低于约 350°C, 优选低于 300°C。转氨基的优选温度在约 130°C 至约 180°C 的范围内。低于所述优选温度范围, 向环状多胺的转化可能太慢, 对于商业规模生产不实用。超过所述优选温度范围, 选择性可能降低到不合适的程度, 增加副产物的收率。在一些情况下, 这种副产物可能具有商业价值并因此作为结果是所期望的。在其他情况下, 副产物实际上构成杂质。

[0093] 同样地, 转氨基反应组合物可以与催化剂在促进环化反应的任何合适压力下接触, 以产生期望的环状多胺。优选地, 随着反应进行, 所述压力足以将反应器内容物保持在液体状态。在很多情况下, 压力将随着反应进行而变化。例如, 氨是典型转氨基方法的副产

物。氨的产生通常导致压力随着反应进行而增加。为了保持压力低于期望阈值,可以从反应器中除去氨和 / 或其他增压产物。通常,所述压力在约 0psi 至约 5000psi,优选 10psi 至 3000psi,更优选 100psi 至 1000psi 的范围内。对于转氨基,压力在 400psi 至 800psi 范围内是优选的。

[0094] 转氨基反应组合物可以与催化剂在促进环状 / 无环产物比率,同时最小化副产物形成的任何合适温度下接触。通常,保持所述温度低于约 350°C,优选低于 300°C。转氨基的优选温度在约 130°C 至约 180°C 的范围内。

[0095] 上述反应条件主要有利于形成环状产物。通过增加 C3 组分的量、或通过改变催化剂的性质、压力、温度等等,可以降低环状与无环产物的比率。例如,当使用的反应混合物中大部分反应物在含氮官能团之间具有三元或更高间距时,有利于含较高水平的无环、优选直链产物的产物混合物。在这种情况下,含氮官能团之间具有二元间距的第二反应物的量占小于约 50 摩尔 %,优选小于约 25 摩尔 %,更优选约 10 摩尔 %。

[0096] 在许多实施方式中,用作转氨基起始反应材料的胺混合物将是液态的,从而不需要其他的溶剂。事实上,许多情况下可能优选在没有溶剂下进行期望的反应。然而,如果需要,可以使用一种或多种溶剂。可以使用各种溶剂或溶剂组合。理想的是,所述溶剂不会与高级胺反应物或环状多胺产物过度反应,并且在反应条件下不会过度分解。能够使用的一些溶剂实例包括饱和烃例如戊烷、己烷、辛烷、壬烷、癸烷等;芳烃例如甲苯、苯、二甲苯、醚,这些的组合等等。最好避免醇,因为它们中很多能够与所述胺反应物和 / 或产物反应。如果存在,溶剂的使用量可以在宽范围内变化。在一种典型的情况下,所述溶剂可以占混合物的约 5 至约 98 重量 %,理想地 10 至 80 重量 %。任选地,当使用溶剂时,可以稀释反应介质,从而与分子间相互作用相比,有利于分子内反应,并因此环化。

[0097] 转氨基反应物组合物任选可以包括氢。当使用氢时,可以调节氢的水平以有利于闭环。通常,较低的氢浓度有利于闭环。0 至约 50 摩尔 %、理想地 0.1 至 25 摩尔 % 的氢 / 摩尔反应物将是合适的。

[0098] 下面的受让人共同待决的美国专利申请描述了关于催化剂和 / 或转氨基的技术:美国专利公布 No. 2010/0137642;美国专利公布 No. 2010/0087682;美国专利公布 No. 2010/0087683;美国专利公布 No. 2010/0087684;美国专利公布 No. 2010/0094007;美国专利公布 No. 2010/0094008;和美国专利公布 No. 2010/0087681。它们各自为了所有目的以其相应的全部内容通过引用并入本文。

[0099] 本发明现在将参考如下说明性实施例进一步描述。

[0100] 催化剂制备

[0101] 使用溶解在 70–80°C 水中形成浸渍溶液的金属前体盐(硝酸镍和高铼酸铵),制备催化剂。将所述浸渍溶液的最终体积调节到等于浸渍载体次数需要的吸附体积,所述前体盐的量是计算出的产生期望的金属组成的量。通过添加适量的浸渍溶液并温和搅拌直到全部液体被吸附,对所述载体进行初湿含浸(incipient wetness)浸渍。然后将样品放在马弗炉中,在 340°C 下于空气中煅烧一小时。当所述材料已经冷却时,进行补加浸渍,直到添加完全部溶液。每次浸渍之后,进行 340°C 下煅烧的步骤。在使用之前,所述催化剂组合物通过如下程序在氢气中还原:将温度以 3°C /min 匀速升温到 230°C,在该温度下保持一小时,然后以 3°C /min 匀速升温到 340°C,并保持 3 小时。使所述催化剂组合物在氢气下冷却到

环境温度，然后通过添加流动的 1% 氧气的氮气流直到放热停止，对它进行稳定。在放热时，不可出现超过约 70℃ 的时候。所述催化剂在 Al₂O₃/SiO₂(80 : 20) 的 1/16" 挤出物 (SA = 153m²/g) 上声称负载 6.8wt% 的 Ni 和 1.8wt% 的 Re。

[0102] 反应条件

[0103] 所述反应在配备了磁性搅拌器、取样汲取管和催化剂筐的 2L316SS 高压釜 (Engineers 高压釜) 中进行。将所述催化剂装入催化剂筐，并用流动氢气在 180℃ 活化过夜。将高压釜冷却到室温，通过压力装入液体反应物（例如 1,3-DAP 和 EDA），小心不要进入空气。高压釜用氢气达到工作压力，并在搅拌下加热到工作温度。每小时通过汲取管取样并通过 GC 进行分析。在分析之前，使氨（如果存在）蒸发。在 DB-5MS、30m x 0.32mm ID x 1 微米柱上进行产物混合物的气相色谱分析。在 GC/ 质谱的帮助下鉴别峰。全部 GC 峰表示混合物中指定产物的重量%。

[0104] 实施例 1

[0105] 将 EDA 与 1,3-DAP 的 1 : 1 摩尔进料装入如上所述的 2L 高压高压釜。反应器在 150–155℃ 加热。在 6 小时中每小时获取样品，并如上所述分析。结果在表 1 中给出。表 1 显示了在产物混合物中形成了高水平的环状二胺产物（例如 PIP 和 hPIP）。随着 EDA 和 1,3-DAP 转化提高，产物混合物中环状产物的含量增加。

[0106] 表 1

[0107]

高压釜运行

EDA/1,3-二氨基丙烷, 1:1摩

尔 (45:55, wt)

500克液态胺

50克催化剂

128 PSIG 氢气

温度, °C	150	150	150	155	155	155
时间, hr	1	2	3	4	5	6
EDA转化率	18.04	30.08	40.41	57.90	66.55	79.73
1,3-DAP转化率	6.93	11.44	15.57	23.25	27.38	35.37

GC结果

EDA	42.34	34.70	29.60	25.23	17.83	14.59	8.58
1,3-二氨基丙烷	57.39	53.41	50.82	48.45	44.04	41.67	37.09
PIP		0.45	1.04	1.83	3.96	5.15	8.24
高哌嗪		0.64	1.27	2.03	4.12	5.55	10.25
DETA		4.59	6.93	8.33	8.91	8.34	5.48
N-(2-氨乙基)-1,3-丙二胺		2.60	4.35	5.77	7.77	8.36	8.20
二亚丙基三胺		1.24	1.67	1.93	2.13	2.12	1.75
AEP			0.16		0.47	0.71	1.40
L-TETA			0.66	1.09	1.82	2.03	1.89
N-(3-氨丙基)-二亚丙基三胺				0.59	1.23	1.58	2.16
L-TEPA				0.13	0.39	0.48	0.60
N-(3-氨丙基)-三亚丙基四胺					0.15	0.22	0.41
其它	0.27	2.39	3.66	4.46	7.20	9.22	13.97

[0108] 实施例 2

[0109] 将 EDA 与 1,3-DAP 的 1 : 3 摩尔进料装入如上所述的 2L 高压高压釜。所述反应器在 130–135°C 加热。在 6 小时中每小时获取样品，并如上所述分析。结果在表 2 中给出。该实施例表明，与上面的实施例相比，当使用 1 : 3 摩尔比的 EDA 比 DAP 时，形成的环状产物（例如 PIP 和 hPIP）水平较低。

[0110] 表 2

[0111]

高压釜运行							
EDA/1,3-二氨基丙烷, 1:3摩尔 (21:79, wt)							
424克液态胺							
50克催化剂							
150 PSIG氢气							
温度, °C		130	130	135	135	135	135
时间, hr	0	1	2	3	4	5	6
EDA转化率		13.68	23.22	35.86	47.66	56.33	81.33
1,3-DAP转化率		10.18	18.17	28.54	38.58	46.40	53.51
GC结果							
丙胺				0.017	0.028	0.043	0.053
EDA	17.473	15.082	13.416	11.207	9.146	7.631	3.263
1,3-二氨基丙烷	82.344	73.962	67.379	58.84	50.576	44.137	38.285
哌嗪		0.021	0.56	0.127	0.236	0.35	0.478
高哌嗪				0.307	0.594	0.901	1.252
N-丙基-1,3-二氨基丙烷				0.101	0.132	0.156	0.178
DETA		0.46	0.782	1.091	1.301	1.37	1.358
N-(2-氨基)-1,3-丙二胺		4.084	6.893	10.002	12.306	13.497	14.087
二亚丙基三胺		5.44	9.154	13.343	16.678	18.672	20.019
N-(3-氨基)-二亚乙基三胺			0.232	0.563	0.976	1.346	1.693
N-(2-氨基)-二亚丙基三胺			0.804	1.871	3.264	4.552	5.831
三亚丙基四胺			0.663	1.614	2.837	3.985	5.159
其它	0.183	0.951	0.117	0.917	1.926	3.36	8.344