

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C269/04

C07C271/28



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00817870.4

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188390C

[22] 申请日 2000.12.14 [21] 申请号 00817870.4

[30] 优先权

[32] 1999.12.27 [33] IN [31] 960/BOM/99

[86] 国际申请 PCT/US2000/034103 2000.12.14

[87] 国际公布 WO2001/047871 英 2001.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2002.6.27

[71] 专利权人 亨茨曼国际有限公司

地址 美国犹他州

[72] 发明人 R·V·乔德哈里 A·A·凯尔卡

S·P·古普特 S·S·迪维卡

S·加纳帕蒂

审查员 李 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 郜 红

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 聚氨基甲酸酯的合成方法

[57] 摘要

从芳香聚胺化合物合成聚脲烷衍生物的方法。
该方法包括使芳香聚胺化合物与 CO 和 O₂ 在含有在
固体载体上的第 VIII 族或镧系金属和卤化物促进剂
的催化剂存在下反应。

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

1. 聚氨基甲酸酯化合物的制备方法，它包括使聚胺与一氧化碳，氧化剂和有机羰基化合物在包括下列的催化剂体系中反应

- a) 含有第 VIII 族或铜系金属的前体和
5 b) 能够有效地促进所述反应的至少一种含卤素促进剂，
其中

所述聚胺化合物是聚二苯基甲烷二胺；

所述金属是钯或铂；

所述氧化剂是氧或空气；和

10 所述含卤类促进剂含有碘。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述前体选自钯黑、Pd/C、Pd/Al₂O₃、Pd/CaCO₃、Pd/ZSM5、PdCl₂、PdBr₂、PdI₂、Pd(NO₃)₂、Pd(OAc)₂、Pd 草酸盐、[Pd(NH₃)₄]⁺X₂、PdL₂X 和 Pd(CO)X，其中 X 是 Cl、Br 或 I，且其中 L 是三苯基膦、吡啶、异喹啉、三丁基膦或苄膦。

15 3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述含卤素促进剂选自 NaI、LiI、CsI、碘化四丁基铵、碘化四庚基铵和碘。

4. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中所述钯的比例是 1 摩尔/100-500 摩尔聚胺化合物中的氨基。

20 5. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中所述碘化物促进剂与催化剂前体的比率在 0.5-15 的范围内。

6. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中反应温度是 100℃至 300℃的温度。

7. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中反应压力是 10 至 100 巴。

25 8. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中反应在没有惰性溶剂存在下进行，其中所述溶剂选自芳香烃类，腈类，醚类，酮类，酰胺类和酯类。

9. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中反应在惰性溶剂存在下进行，其中所述溶剂选自芳香烃类，腈类，醚类，酮类，酰胺类和酯类。
30

10. 根据权利要求 1-3 中任意一项的方法，其中氧存在于反应器中且 CO 与 O₂ 的比率为 5:1 至 20:1 范围内。

聚氨基甲酸酯的合成方法

发明领域

5 本发明涉及通过聚氨基化合物的氧化羰基化制备聚氨基甲酸酯的方法。更具体地，涉及通过直接羰基化的方法高选择性地生产聚 MDU（亚甲基二苯基二脲烷）的可工业利用的方法。该路线提供了一种制备聚氨基甲酸酯的非-光气方法。

发明背景

10 通常，芳香二异氰酸酯是通过相应的二氨基化合物的光气化作用制备的。光气的使用导致副产物盐酸的产生，这是严重腐蚀的原因。考虑到光气化路线中的环境危险和腐蚀问题，开发不使用光气的路线是非常重要的。

MDI 是生产用作高弹体，人造革，涂料，弹性纤维等的聚脲烷的重要起始原料。二苯基甲烷二氨基甲酸酯用作制备二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）的前体。

通过相应的氨基化合物与一氧化碳和氧用第 VIII 族金属催化剂进行羰基化制备烷基或芳基氨基甲酸酯的各种方法已有报道（UA-A5, 502, 241; 5, 194, 660; 4, 694, 097 和 4, 242, 520; EP-A83096）。

20 Asahi Chemicals 已经提出了一种通过 N-苯基氨基甲酸乙酯与甲醛在酸，如矿物酸或有机磺酸存在下缩合制备 4, 4'-MDU 的方法（US-A-4, 552, 974; 4, 230, 974; 4, 319, 018; GB-A2054584; JP-A12357/81）。这需要相对严格的反应条件。

最近，Valli 和 Alper 公开了用 Pd-陶瓷/NaI 催化剂体系将各种脂肪二胺氧化羰基化为脂肪二脲烷的工作（Organomett, 14, 81 (1995)）。

将苯胺氧化羰基化为相应的芳香脲烷已经在催化剂通讯（Catalysis Letter）(1994), 25, p. 361-364 上公开。

30 但是，现有技术中还没有文献报道将聚氨基化合物通过一种干净的不污染环境的路线催化转化为其相应的氨基甲酸酯衍生物。

本发明涉及通过氧化羰基化将芳香聚氨基化合物转化为聚氨基甲酸酯的催化路线的用途。该路线不使用有毒的光气且没有相关的腐蚀

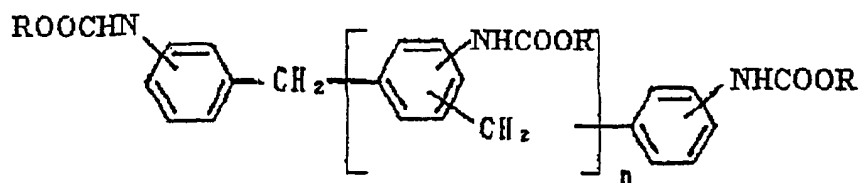
问题，因此是环境良好的方法。

发明概述

本发明涉及一步法生产聚氨基甲酸酯的干净催化方法，其中将芳香聚胺与一氧化碳，氧和含羟基有机化合物在过渡金属催化剂和卤化物促进剂，优选碘存在下反应。通常，反应在液相中在 60 至 300℃ 和 10 巴至 100 巴的压力下进行。此处所述的催化剂组合物包含第 VIII 族金属（如钯，铂，镍，铑，钌或钴）或其复合物，或镧系金属，特别是铈。它们可以与作为促进剂源的卤化物，如碘化物结合使用，正如由各种碱金属碘化物所举例说明的那样。

任何芳香聚胺均可用于本发明中，特别是聚 DADPM（二氨基二苯基甲烷）。本发明方法中的其它基本试剂是氧化剂如氧，和一氧化碳，它们与聚胺和氢氧化物反应形成所需的聚氨基甲酸酯。

本发明中形成的终产物是式 I 所示的化合物：



(I)

15

其中 n 大于 0，适宜为 1-20，优选为 1-10；R 是具有 1-15 个碳原子，优选 1-6 个碳原子的烷基，具有 3-30 个碳原子，优选 5-10 个碳原子的芳基或脂环基。R 基优选的实例是甲基、乙基、丙基（正或异）、丁基（正或异）、戊基（正或各种异构体），己基（正或各种异构体），脂环基的实例是例如环戊基和环己基，和芳基的实例是例如苯基、卤代苯基。

20

式 I 化合物的代表性实例包括聚二苯基甲烷二氨基甲酸二甲酯，二苯基甲烷二氨基甲酸二乙酯，二苯基甲烷二氨基甲酸二丙酯。

适宜的羟基化合物包括脂肪的或芳香的，环状的或脂环的醇类，例如，甲醇，乙醇，正丙醇，异丙醇，戊醇，己醇，3,3-二甲基-2-丁醇，2-丙醇，N,N-二甲基-乙醇胺，1-甲氧基-2-丙醇，2-甲氧基乙醇，1-乙氧基环-丙醇，2-异丙氧基乙醇，1,3-二甲氧基-2-丙醇，1,1-二甲氧基乙醇，2-甲氧基-1-丙醇，2-甲氧

25

基-3-丙醇, 二甲基肼, 1, 3-二甲氧基-2-丙醇, 苄基醇, 苯酚, 羟基胺类, 卤代醇类, 如六氟异丙醇或三氟乙醇, 卤代苯酚如邻-氯苯酚, 对-氯苯酚, 邻-氟苯酚, 对-氟苯酚等等。

5 本发明中使用的催化剂组合物的基本成分是第一 VIII-B 金属之一, 优选钯, 或其化合物。因此, 钯黑或载于沸石、碳或氧化物(如氧化铝、氧化硅)载体上的元素钯是适宜的, 也可以是钯化合物(如卤化物)和与例如一氧化碳、胺类、腈类和烯烃类等化合物形成的复合物。催化剂材料也含有卤化物源, 优选为碘化物源。它可以是碱金属碘化物或烷基碘。

10 用于本发明方法中的一氧化碳可以是纯的气体一氧化碳, 但也可以含有杂质如氮气和二氧化碳。杂质含量少于 10% v/v 不会影响反应模式且从工业的观点看, 优选使用含有少量杂质的一氧化碳。聚氨基化合物的每个氨基至少使用 1 摩尔量的一氧化碳。更优选一氧化碳的用量为聚氨基化合物的每个氨基从 2 至 100 摩尔。

15 本发明方法中使用的氧化剂可以是纯氧、含有氧的气体如空气或有机硝基化合物、或其混合物。但优选氧。该方法在某些情况下也允许使用含有气体的氧, 即另外含有其它非-干扰的气体, 如氮气、氧气或二氧化碳。

20 形成反应试剂之一的有机羟基化合物也可以作为溶剂。但是, 如果需要, 也可以使用不产生副反应(即惰性溶剂)的其它溶剂。该溶剂的实例是芳香烃如苯, 甲苯, 二甲苯, 单氯苯, 邻二氯苯, 和腈如乙腈和苄腈, 醚如四氢呋喃和 2-二噁烷, 酮如丙酮和甲乙酮, 酰胺如 N, N'-二甲基甲酰胺和 N, N'-二甲基乙酰胺和酯如乙酸乙酯和苯甲酸乙酯。

25 作为前体的催化剂成分可以含有承载于适宜载体上的过渡金属(第 VIII-B 族)的可溶性化合物。在过渡金属中, 钯是特别优选的。催化剂前体的具体实例包括钯黑, 承载的钯催化剂如 Pd/C, Pd/Al₂O₃, Pd/ZSM5, Pd/CaCO₃ 等等。可以使用通过各种还原剂如水合肼、甲酸钠、甲醛、硼氢化钠、LiAlH₄ 和 H₂ 制备的钯黑。

30 可以使用的可溶性 Pd 化合物的实例是: PdCl₂, PdBr₂, Pd(NO₃)₂, Pd(OAc)₂, Pd 草酸盐, [Pd(NH₃)₄]²⁺X₂, PdL₂X, Pd(CO)X, 其中 X 是 Cl, Br 或 I, 且 L 是三苯基膦、吡啶、异喹啉、三丁基膦、苄腈等等。

含有卤素的促进剂可以选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、季铵卤化物、卤原子的含氧酸及其盐、和含有卤离子的复合物、有机卤化物和卤素分子。但是，在所有用作促进剂的卤化物中，含有碘的那些化合物是特别优选的。其实例包括 KI、NaI、LiI、CsI、碘化四丁基铵、碘等等。

本发明的氧化羰基化反应可以在 80-350℃，更优选在 120-250℃ 的温度范围内进行。但是，已经发现温度是获得高收率氨基甲酸酯衍生物的重要因素。羰基化是在 CO 分压为 5-6000 磅/平方英寸，优选 100-1500 磅/平方英寸的压力下进行的。反应中所用的 O₂ 的分压为 5-1000 磅/平方英寸，优选 10-300 磅/平方英寸。该方法中 CO 与 O₂ 的比率是非常重要的因素，并且发现如果 CO 与 O₂ 的比率变化会对催化剂的活性和选择性造成很大的影响。反应器中 CO 与 O₂ 的比率在 1:1 至 50:1 的范围内，优选 5:1 至 20:1。

在对本发明反应的影响中，已发现每 5-8000 摩尔胺功能基通常使用 1 摩尔催化剂。更优选的范围包括每 100-500 摩尔胺功能基为 1 摩尔催化剂。碘化物促进剂与金属的比率在约 0.1 至 50 的范围内，更优选在 0.5 至 15。

有机羰基化化合物的用量是聚胺化合物的每氨基至少使用 1 摩尔。但是，更优选的是是聚胺化合物的每氨基使用 3-100 摩尔。

本发明在下列实施例中进行更详细的描述，但无论如何不应认为是对本发明范围的限制。

本发明通过下列实施例说明。

实施例 1

通过将下列成分装入 50ml 高压釜中制备聚亚甲基二苯基脲烷。

聚 DADPM	0.8g
Pd-ZSM-5 (10%)	0.08g
碘化钠 (NaI)	0.008g
和过量的乙醇	20ml

在室温下，将高压釜密封，用一氧化碳冲洗两次，使一氧化碳的压力为 744 磅/平方英寸，使氧的压力为 56 磅/平方英寸，使总压力为 800 磅/平方英寸。在恒定的剧烈搅拌下使反应在 190℃ (1000 磅/平方英寸) 进行 2 小时。通过记录压力的降低来监测反应过程，如

果需要以一氧化碳和氧 2: 1 的比率给气体再加压。2 小时后, 将反应器冷却并清空。从不溶物中过滤出液体部分。真空彻底蒸发溶剂乙醇。因此得到粘稠的固体产物, 重约 1.09g。将产物通过 IR, ¹H 和 ¹³CNMR 分析证明纯度超过 95% 且所得收率为 75 - 80%。

5 实施例 2

除了用 300ml 的反应器代替 50ml 的反应器外重复实施例 1 的过程。将下列成分加入反应器中:

聚 DADPM 6.4g

Pd-ZSM-5 (10%) 0.64g

10 碘化钠 (NaI) 0.064g

和过量的乙醇

得到约 10.6g 粘稠状固体产物。氨基甲酸酯的收率基于重量和 ¹³CNMR 分析为 75 - 80%。观察到约有 20% 的未反应芳香胺功能基。

实施例 3

15 除了用 1% Pd - ZSM-% 代替 10% Pd-ZSM-% 外重复实施例 1 的过程。装入的成分为:

聚 DADPM 0.8g

Pd-ZSM-5 (1%) 0.08g

碘化钠 (NaI) 0.008g

20 和过量的乙醇

与经 ¹³CNMR 证明为纯的氨基甲酸酯的可溶部分一起还得到了 0.44g 不溶的残余物。

实施例 4

25 除了用催化剂 Pd 金属代替 10% Pd-ZSM-5 外重复实施例 1 的过程。装入的成分为:

聚 DADPM 0.8g

Pd-金属 0.004g

碘化钠 (NaI) 0.008g

和过量的乙醇

30 与经 ¹³CNMR 证明含有氨基甲酸酯的可溶部分一起还得到了 0.44g 不溶的残余物。

实施例 5

除了用催化剂 Pd 醋酸盐代替 10% Pd-ZSM-5 外重复实施例 1 的过程。装入的成分为：

	聚 DADPM	0.8g
5	Pd (OAc) ₂	0.008g
	碘化钠 (NaI)	0.008g
	和过量的乙醇	

与经 ¹³CNMR 证明含有氨基甲酸酯的可溶部分一起还得到了约 0.02g 不溶的残余物。

10 比较实施例 1

除用 4,4'-DADPM 代替聚 DADPM 作为起始化合物外重复实施例 1 的过程。得到 0.12g 不溶的残余物，同时还得到了含有 61% 氨基甲酸 4,4'-二乙酯和 2.4% 4-氨基-4'-乙基羰基氨基-二苯基甲烷(单氨基甲酸酯)的可溶部分，两者均通过 HPLC 测定。

15 比较实施例 2

除了起始原料减半并用 4,4'-DADPM 代替聚 DADPM 作为起始化合物外重复实施例 2 的过程。得到 1.12g 不溶的残余物，同时还得到含有 49.4% 氨基甲酸 4,4'-二乙酯和 2.4% 4-氨基-4'-乙基羰基氨基-二苯基甲烷(单氨基甲酸酯)的可溶部分，两者均通过 HPLC 测定。

20 比较实施例 3

除用 4,4'-DADPM 代替聚 DADPM 作为起始化合物外重复实施例 3 的过程。得到 0.106g 不溶的残余物，同时还得到含有 49.5% 氨基甲酸 4,4'-二乙酯和 7.92% 4-氨基-4'-乙基羰基氨基-二苯基甲烷(单氨基甲酸酯)的可溶部分，两者均通过 HPLC 测定。

25 比较实施例 4

除用 4,4'-DADPM 代替聚 DADPM 作为起始化合物并使反应温度为 170℃ 外重复实施例 4 的过程。得到 0.32g 不溶的残余物，同时还得到含有 24.1% 氨基甲酸 4,4'-二乙酯和 6.4% 4-氨基-4'-乙基羰基氨基-二苯基甲烷(单氨基甲酸酯)的可溶部分，两者均通过 HPLC 测定。

30 比较实施例 5

除用 4,4'-DADPM 代替聚 DADPM 作为起始化合物外重复实施例 5 的过程。得到 0.05g 不溶的残余物，同时还得到含有 52.3% 氨基甲酸 4,

4'-二乙酯和 2.7%4-氨基-4'-乙基羰基氨基-二苯基甲烷(单氨基甲酸酯)的可溶部分,两者均通过 HPLC 测定。