



(51) МПК
C07D 487/04 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C25D 13/06 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014147324/04, 23.04.2013

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.04.2013

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
25.04.2012 US 13/455,651;
28.02.2013 US 13/780,469

(43) Дата публикации заявки: 10.06.2016 Бюл. № 16

(45) Опубликовано: 27.10.2016 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2011224328 A1. 09.2011-12 & RU 2445332 C2. US 2009042060 A1, 12. 02.2009 & RU 2445332 C2. WO 2011079041 A1, 30. 06.2011. US 20120220770 A1, 30 08 2012 & RU 2563242 C2. Hao Shen; et al., Ti-amide Catalyzed Synthesis of Cyclic Guanidines from Di-/Triamines. and Carbodiimides, Organic Letters, 02.09.2011, Vol: 13, Nr:17, Page(s):4562 - (см. прод.)

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 25.11.2014

(86) Заявка РСТ:
US 2013/037713 (23.04.2013)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/163130 (31.10.2013)Адрес для переписки:
109012, Москва, ул. Ильинка, 5/2, ООО
"Союзпатент"

(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ 1,5,7-ТРИАЗАБИЦИКЛО[4.4.0]-ДЕЦ-5-ЕНА ПО РЕАКЦИИ ДИЗАМЕЩЕННОГО КАРБОДИИМИДА И ДИПРОПИЛЕНТРИАМИНА

(57) Реферат:

Изобретение относится к вариантам улучшенного способа получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена. Соединение используется для композиции электроосаждаемого покрытия и для изготовления подложки с покрытием путем электрофоретического осаждения на подложку указанной композиции. Способ получения

(72) Автор(ы):
 ДАКО Кристофер А. (US),
 КАРАБИН Ричард Ф. (US),
 УИЛСОН Крейг А. (US),
 ЗАВАЦКИ Стивен Р. (US),
 МакКОЛЛАМ Грегори Дж. (US)

(73) Патентообладатель(и):
 ППГ ИНДАСТРИЗ ОГАЙО, ИНК. (US)

2 6 0 0 7 4 1 C 2

R U 2 6 0 0 7 4 1 C 2

включает стадии (а) формирования смеси, содержащей дизамещенный карбодиимид, дипропилентриамин, а также растворитель на основе простого эфира и/или спирта; и (б) нагревание указанной смеси при температуре от 160°C до 240°C для обеспечения условий взаимодействия упомянутого дизамещенного карбодиимида с упомянутым

дипропилентриамином. При необходимости проводят стадию (c), на которой отгоняют побочный продукт из реакционной смеси стадии (b), при этом стадия (c) и стадия (b) являются одновременными. Преимущественно стадию а) осуществляют в спирте, например 2-бутоксиэтаноле, монобутиловом эфире диэтилengликоля, полиоле гексаэтилированном бисфеноле А или их сочетании. Вариантам способа получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дек-5-ена является проведение стадий (a) формирования смеси, содержащей дизамещенный карбодиимид и дипропилентриамин; и (b) нагревание указанной смеси при температуре от 160°C до 240°C для обеспечения взаимодействия упомянутого дизамещенного карбодиимида с упомянутым

дипропилентриамином. При необходимости проводят стадию с), где указанное нагревание осуществляют при добавлении разбавителя после стадии (b). Указанный способ осуществляют в отсутствие растворителя на основе простого эфира и/или спирта. Дизамещенный карбодиимид представляет собой диалкилкарбодиимид, например N,N'-диизопропилкарбодиимид, N,N'-дициклогексилкарбодиимид или их сочетания, либо диарилкарбодиимид, например ди-п-толилкарбодиимид. Стадию а) в обоих вариантах способа можно проводить в присутствии слабокислотного катализатора. Способ позволяет повысить степень превращения (более 90%) и избирательности процесса (100%) с получением желаемого продукта с высоким выходом за более короткое время реакции. 2 н. и 15 з.п. ф-лы, 7 пр.

(56) (продолжение):

4565. Gelbard G; et al., F Polynitrogen Strong Bases : 1 - New Syntheses of Biguanides and their. Catalytic Properties in Transesterification Reactions, Tetrahedron Letters, 1998, Vol:39. Nr:18, Page(s):2743 - 2746. .



(51) Int. Cl.
C07D 487/04 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C25D 13/06 (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014147324/04, 23.04.2013

(24) Effective date for property rights:
23.04.2013

Priority:

(30) Convention priority:
25.04.2012 US 13/455,651;
28.02.2013 US 13/780,469

(43) Application published: 10.06.2016 Bull. № 16

(45) Date of publication: 27.10.2016 Bull. № 30

(85) Commencement of national phase: 25.11.2014

(86) PCT application:
US 2013/037713 (23.04.2013)(87) PCT publication:
WO 2013/163130 (31.10.2013)Mail address:
109012, Moskva, ul. Ilinka, 5/2, OOO "Sojuzpatent"

(72) Inventor(s):

DAKO Kristofer A. (US),
KARABIN Richard F. (US),
UILSON Krejg A. (US),
ZAVATSKI Stiven R. (US),
MakKOLLAM Gregori Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

PPG INDASTRIZ OGAJO, INK. (US)

R U 2 6 0 0 7 4 1 C 2

(54) METHODS OF PRODUCING 1,5,7-TRIAZABICYCL[4,4,0]-DEC-5-ENE FROM REACTION OF DISUBSTITUTED CARBODIIMIDE AND DIPROPYLENE TRIAMINE

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to versions of an improved method of producing 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]-dec-5-ene. Compound is used for an electrodeposition coating composition and for making a coated substrate by electrophoretic deposition onto a substrate of said composition. Method includes steps (a) forming a mixture containing disubstituted carbodiimide, dipropylene triamine, as well as a solvent based on ether and/or alcohol; and (b) heating said mixture at temperature from 160 °C to 240 °C to provide conditions of reaction of said disubstituted carbodiimide with said dipropylene triamine. Optionally step (c), on which a by-product is distilled from reaction mixture at step (b), wherein step (c) and step (b) are simultaneous. Preferably step a) is performed in alcohol, for example 2-butoxyethanol, monobutyl ether of diethylene glycol, polyol hexaethoxylated bisphenol A or a combination thereof. Version of method of

producing 1,5,7-triazabicyclo[4,4,0]-dec-5-ene is conducting steps (a) of forming a mixture, containing disubstituted carbodiimide and dipropylene triamine; and (b) heating said mixture at a temperature of 160 °C to 240 °C to provide reaction of said disubstituted carbodiimide with said dipropylene triamine. Optionally step (c) is carried out, wherein said heating is carried out while adding a diluent after step (b). Said method is implemented in absence of solvent based on ether and/or alcohol. Disubstituted carbodiimide represents is dialkyl carbodiimide, for example, N,N'-diisopropyl carbodiimide, N,N'-dicyclohexyl carbodiimide or combination thereof, or diaryl carbodiimide, for example, di-p-tolylcarbodiimide. Step a) in both versions of method can be carried out in presence of a subacid catalyst.

EFFECT: method increases degree of conversion (more than 90 %) and selectivity of process (100 %) to obtain desired product with high output for a short

R U 2 6 0 0 7 4 1 C 2

reaction time.

17 cl, 7 ex

R U 2 6 0 0 7 4 1 C 2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к способам получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена.

Уровень техники изобретения

Известно, что бициклические гуанидины, такие как 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен (ТБД), являются химически активными и могут использоваться для катализического активирования широкого круга химических реакций. Важное соображение в отношении промышленного применения бициклических гуанидинов в качестве катализатора (для любой реакции) заключается в том, что бициклические гуанидины являются

10 относительно недорогими в закупке и/или легкими для получения.

Однако опубликованные способы осуществления синтеза бициклических гуанидинов часто осложнены, например, применением многостадийного и/или времязатратного процесса синтеза. В других способах используют чрезмерно дорогостоящие и/или опасные исходные вещества. Кроме того, во многих из опубликованных способов не 15 достигаются высокие выходы желаемых продуктов или образуются побочные продукты, такие как анилин, которые трудно отделять от бициклических гуанидинов и которые сами по себе могут быть опасными. К тому же во многих из указанных способов получаются бициклические гуанидины различных типов, которые может быть трудно отделять друг от друга, и/или образуются бициклические гуанидины в формах, с 20 которыми трудно выполнять операции.

Следовательно, существует необходимость в безопасных и эффективных способах получения бициклических гуанидинов.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение относится к способу получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена, включающему в себя следующее: формируют смесь, содержащую дизамещенный карбодиимид, дипропилентриамин, а также растворитель на основе простого эфира и/или спирт; и нагревают смесь с целью обеспечения условий для взаимодействия дизамещенного карбодиимида с дипропилентриамином.

Настоящее изобретение дополнительно относится к способам получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена, включающим в себя следующее: формируют смесь, содержащую дизамещенный карбодиимид и дипропилентриамин; и нагревают смесь с целью создания условий для взаимодействия дизамещенного карбодиимида с дипропилентриамином.

Осуществление изобретения

Настоящее изобретение относится к способам получения бициклических гуанидинов. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способам получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена, включающим в себя взаимодействие дизамещенного карбодиимида с дипропилентриамином («ДПТА»), также известным как бис-(3-аминопропил)амин.

Используемый в настоящем документе термин «дизамещенные карбодиимиды» относится к соединению, имеющему формулу $RN=C=NR^1$, в которой R и R^1 независимо содержат алкильную группу, арильную группу или их смеси. R и R^1 могут быть одинаковыми или различными. В некоторых вариантах осуществления изобретения

45 дизамещенный карбодиимид заключает в себе диалкилкарбодиимид, а группа R/R^1 представляет собой алифатическую и/или циклоалифатическую алкильную группу, имеющую, например, от 1 до 10 атомов углерода; конкретно, подходящие диалкилкарбодиимиды включают в себя, без ограничения, N,N' -

диизопропилкарбодиимид (ДИК) (т.е. если R/R^1 представляет собой изопропильную группу); N,N' -дициклогексилкарбодиимид (ДЦК) (т.е. если R/R^1 представляет собой циклогексильную группу); N,N' -ди-трет-бутилкарбодиимид (в котором R/R^1 представляет собой трет-бутильную группу) и их любые сочетания.

В определенных вариантах осуществления изобретения дизамещенный карбодиимид заключает в себе диарилкарбодиимид, а группа R/R^1 является арильной группой.

Особенно подходящим диарилкарбодиимидом является N,N' -ди-*p*-толилкарбодиимид (в котором R/R^1 представляет собой толуольный остаток). В некоторых вариантах осуществления используют сочетания одного или нескольких диалкилкарбодиимидов и/или одного или нескольких диарилкарбодиимидов.

В некоторых вариантах осуществления изобретения способ получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена сначала включает в себя растворение дизамещенного карбодиимида в растворителе на основе простого эфира и/или в спирте до взаимодействия дизамещенного карбодиимида с ДПТА. Указанные варианты осуществления изобретения в настоящем документе иногда называют «способом с применением растворителя». В альтернативных вариантах осуществления, обсуждаемых далее ниже, в способах получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена не используют растворитель на основе простого эфира или спирт, и в настоящем документе их иногда называют «способом без применения растворителя».

В общем случае «способ с применением растворителя» начинается с растворения дизамещенного карбодиимида в растворителе на основе простого эфира и/или в спирте. Далее к растворенному дизамещенному карбодиимиду добавляют дипропилентриамин.

В определенных вариантах осуществления изобретения смесь дизамещенного карбодиимида и растворителя и/или спирта нагревают, например, до температуры 60°C перед добавлением ДПТА, а в некоторых вариантах осуществления изобретения смесь нагревают примерно до 60°C после добавления ДПТА. После этого смесь дополнительно нагревают до повышенной температуры и выдерживают в течение периода времени, достаточного для взаимодействия дизамещенного карбодиимида и дипропилентриамина, вначале с образованием промежуточного продукта (в общем случае, N,N' -дизамещенного моноциклического гуанидина), а затем с образованием 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]дец-5-ена и амина. Строение амина, образующегося в результате осуществления взаимодействия дизамещенного карбодиимида и дипропилентриамина, зависит от групп R/R^1 . Например, амин будет изопропиламином, если R/R^1 является изопропильной группой, или циклогексиламином, если R/R^1 представляет собой циклогексильную группу. Данный побочный аминопродукт можно отгонять в ходе протекания реакции, так что все, что остается в реакционной емкости с 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-еном по завершении реакции, представляет собой растворитель на основе простого эфира и/или спирт. В качестве альтернативы, побочный аминовый продукт можно удалять по завершении реакции.

Подходящие растворители на основе простого эфира, которые можно использовать в способе с применением растворителя настоящего изобретения, включают в себя бутилкарббитолформаль, но не ограничиваются им.

Подходящие спирты (т.е. спиртовые растворители), которые можно использовать в способе с применением растворителя настоящего изобретения, включают в себя моноспирты или полиолы, такие как 2-бутоксиэтанол (т.е. бутиллозольв), монобутиловый эфир диэтиленгликоля (т.е. бутилкарбитол), полиол

гексаэтоксилированный бисфенол А и их сочетания, но не ограничиваются ими. В некоторых вариантах осуществления изобретения используют 2-бутоксиэтанол.

В общем случае способ настоящего изобретения без применения растворителя начинается с введения дизамещенного карбодиимида в реакционную емкость. После этого дипропилентриамин медленно добавляют в реакционную емкость, в которой образовавшаяся смесь начинает реагировать и выделять тепло. Затем смесь нагревают до повышенной температуры и выдерживают в течение периода времени, достаточного для взаимодействия дизамещенного карбодиимида и дипропилентриамина, при этом сначала образуется промежуточный продукт, а затем 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен и амин. Указанный аминопобочный продукт можно отгонять в ходе протекания реакции или удалять по ее завершении. К образовавшемуся 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ену в реакционной емкости можно добавлять разбавитель, такой как полиол гексаэтоксилированный бисфенол А.

Термин «повышенная температура» при использовании в связи с настоящими способами представляет температуру, при которой дизамещенный карбодиимид реагирует с дипропилентриамином с образованием 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена и амина. В некоторых вариантах осуществления изобретения повышенная температура составляет 160°C или выше, 170°C или выше либо 180°C или выше и может составлять до 220°C, 230°C, 240°C или даже выше. Как правило, более высокая температура приводит к достижению более короткого периода времени реакции. В определенных способах с применением растворителя повышенная температура соответствует температуре флегмы растворителя на основе простого эфира и/или спирта либо составленной смеси, которую используют. Например, если используют 2-бутоксиэтанол, повышенная температура соответствует температуре флегмы 2-бутоксиэтанола (около 170°C). В конкретном варианте осуществления изобретения дизамещенный карбодиимид заключает в себе диарилкарбодиимид и повышенная температура составляет 160°C или выше, 170°C или выше либо 180°C или выше.

Термин «достаточный период времени», при использовании в связи с настоящим способом, представляет промежуток времени, необходимый для обеспечения условий взаимодействия дизамещенного карбодиимида с дипропилентриамином в существенной степени или полностью. Под «взаимодействием в существенной степени» подразумевается конверсия, составляющая 70% или выше; под «полным взаимодействием» подразумевается конверсия, составляющая 85% или выше. Указанный период времени может изменяться в зависимости от конкретных условий реакции, а в случае способа с применением растворителя, в зависимости от используемого растворителя на основе простого эфира и/или спирта. Как правило, достаточный период времени будет составлять от 1 до 6 часов, как например, от 1 до 4 часов или от 2 до 4 часов. Степень взаимодействия можно определять путем проведения анализа содержимого реакционной емкости с использованием известных спектроскопических методов (ИК, ¹³C ЯМР и т.д.) для подтверждения присутствия или отсутствия дизамещенного карбодиимида и дипропилентриамина, а также для подтверждения присутствия 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена.

В некоторых вариантах воплощения изобретения способы, описанные в настоящем документе, осуществляют без катализатора. Однако в других вариантах осуществления катализатор применяют. Согласно существующим в настоящее время способам можно использовать любой катализатор, который увеличивает скорость реакции между дизамещенным карбодиимидом и дипропилентриамином, как например, слабый кислотный катализатор. Подходящие слабые кислотные катализаторы включают в

себя тиомочевину, трет-додецилмеркаптан, 2-меркаптоэтанол и бисфенол А, но не ограничиваются ими. В некоторых вариантах осуществления изобретения катализатор представляет собой добавку, а в других случаях катализатор можно вводить в виде примеси в карбодиимиде, возможно образующейся в качестве побочного продукта 5 процесса получения. Даже упомянутые следовые количества катализатора могут увеличивать скорость реакции. Катализатор в случае его применения можно добавлять с карбодиимидом.

В определенных вариантах осуществления изобретения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен отделяют от растворителя на основе простого эфира и/или спирта с помощью 10 перегонки при атмосферном давлении. В некоторых вариантах осуществления изобретения после операции перегонки 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен можно выделять в форме порошка. В качестве альтернативы, 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен можно сохранять в растворе с растворителем на основе простого эфира и/или со спиртом для последующего использования. Как отмечено выше, и в способах с 15 применением растворителя, и в способах без применения растворителя аминовый побочный продукт можно удалять из реакционной емкости при помощи перегонки. В определенных вариантах осуществления изобретения указанную перегонку осуществляют одновременно с протеканием реакции. Под термином «одновременно» подразумевают, что перегонку осуществляют в продолжение реакции, в которой 20 образуется 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен. Несмотря на то, что авторы изобретения не желают быть связанными каким-либо механизмом, в некоторых вариантах осуществления отгонка аминового побочного продукта одновременно с протеканием реакции может приводить к достижению взаимодействия, протекающего более эффективно, то есть быстрее и/или с более высокой долей превращения.

25 Выделенный бициклический гуанидин (1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ен (ТБД)), образовавшийся в результате осуществления описанных выше способов либо с применением растворителя, либо без упомянутого применения, который находится в форме раствора или порошка, затем можно добавлять в любую композицию, в которой можно использовать бициклический гуанидин. Например, в некоторых вариантах 30 осуществления изобретения бициклический гуанидин, образовавшийся в результате воплощения способа, описанного в настоящем документе, можно добавлять в композицию для электроосаждаемого покрытия, такую как композиция для электроосаждаемого покрытия, которая описана в патенте США №7842762, который включен в настоящий документ ссылкой во всей его совокупности.

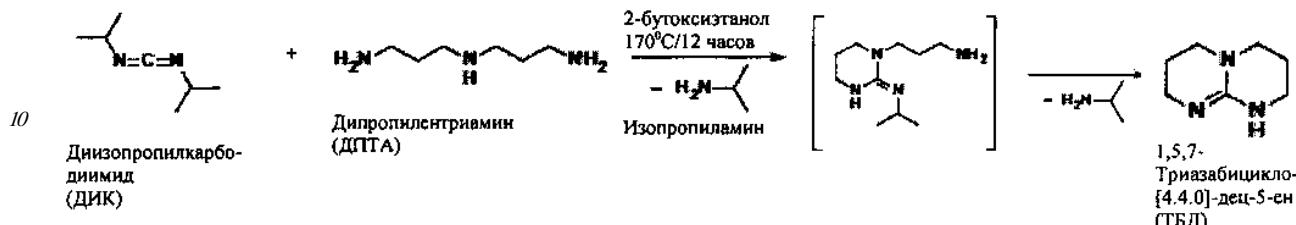
35 Если определено не указано иного, все используемые в настоящем документе числа, такие как числа, выражающие значения, диапазоны, количества или процентные соотношения, можно воспринимать так, как в случае предварения словом «около», даже если данный термин не представлен в явной форме. Подразумевается, что любой численный диапазон, изложенный в настоящем документе, заключает в себе все 40 поддиапазоны, включенные в него. Множественное число охватывает единственное и наоборот. Например, несмотря на то, что изобретение описано в терминах «дизамещенный карбодиимид», «спирт», «R/R¹-группа» и тому подобных, можно использовать смеси указанных и других компонентов. К тому же подразумевается, что 45 употребляемый в настоящем документе термин «полимер» относится к форполимерам, олигомерам, а также и к гомополимерам, и к сополимерам; префикс «поли» относится к двум или более звеньям. При указании диапазонов любые граничные точки упомянутых диапазонов и/или числа внутри данных диапазонов можно сочетать с объемом настоящего изобретения. «Включающий в себя», «такой как», «например» и

тому подобные термины означают «включающий в себя/такой как/например, но не ограниченный указанным».

Примеры

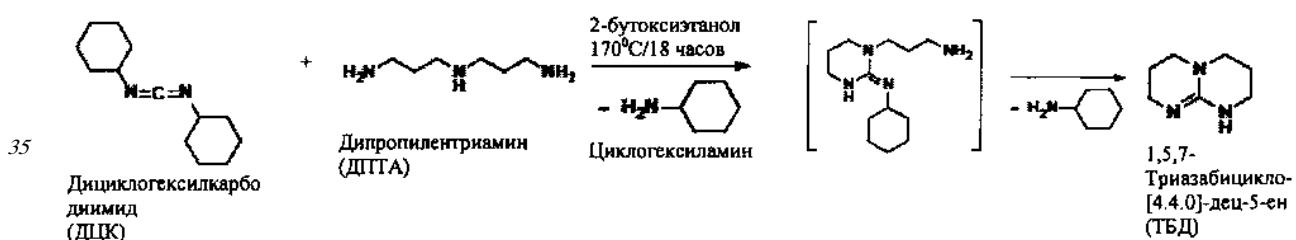
Следующие ниже примеры предназначены для подтверждения изобретения примерами осуществления, а не ограничения изобретения каким-либо образом.

Пример 1. Маршрут ДИК в 2-бутоксиэтаноле



4-горлую колбу снабжали датчиком температуры, механической мешалкой из нержавеющей стали и холодильником с ледяной водой. Сухой азот продували через колбу, отводили через холодильник, затем через присоединенную холодную ловушку, заключающую в себе сухой лед и этанол, используемую для улавливания отгона изопропиламина. В колбу загружали 2-бутоксиэтанол (220 мл) и N,N'-дизопропилкарбодиимид (151,4 г, 1,2 моль) и нагревали до 60°C. Затем медленно добавляли дипропилентриамин (131,2 г, 1,0 моль). После добавления дипропилентриамина наблюдали экзотермическое повышение температуры на 40°C (~60°C → 100°C). Реакционную смесь медленно нагревали до 170°C и кипятили с обратным холодильником при данной температуре в течение 12 часов. Оранжевый гомогенный раствор затем охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (38,8% масс., конверсия 94,6%). Анализ методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло только из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена в 2-бутоксиэтаноле. Анализ отгона методом ^{13}C ЯМР подтвердил улавливание побочного продукта изопропиламина (129 мл) как единственного соединения.

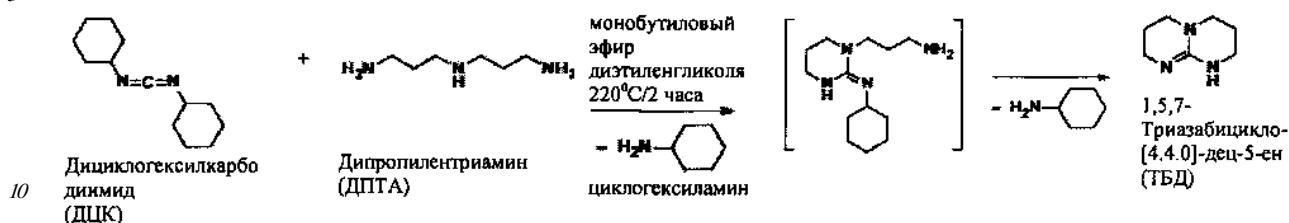
Пример 2. Маршрут ДЦК в 2-бутоксиэтаноле



4-горлую колбу снабжали датчиком температуры, механической мешалкой из нержавеющей стали и холодильником с ледяной водой. Сухой азот продували через колбу и отводили через холодильник. В колбу загружали 2-бутоксиэтанол (220 мл) и N,N'-дициклогексилкарбодиимид (247,6 г; 1,2 моль) и нагревали до 60°C. Затем медленно добавляли дипропилентриамин (131,2 г; 1,0 моль). После добавления дипропилентриамина наблюдали экзотермическое повышение температуры на 14°C (~58°C → 72°C). Реакционную смесь медленно нагревали до 170°C и кипятили с обратным холодильником при данной температуре в течение 18 часов. Оранжевый гомогенный раствор затем охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом

ВЭЖХ (32,9% масс.; конверсия 80,2%). Анализ методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена и циклогексиламина (2,5%) в 2-бутоксиэтаноле.

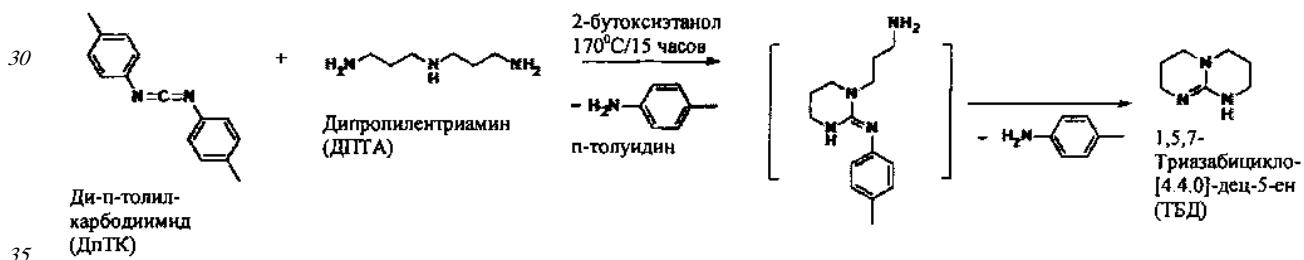
Пример 3. Маршрут ДЦК в монобутиловом эфире диэтиленгликоля



4-горлую колбу оснащали для полной перегонки, в комплексе с датчиком температуры и механической мешалкой из нержавеющей стали. Сухой азот продували через колбу и отводили через устройство для перегонки. В колбу загружали монобутиловый эфир диэтиленгликоля (210 мл) и N,N'-дициклогексилкарбодиимид (247,6 г; 1,2 моль) и нагревали до 60°C. Затем медленно добавляли дипропилентриамин (131,2 г; 1,0 моль). После добавления дипропилентриамина наблюдали экзотермическое повышение температуры на 41°C ($\sim 61^\circ\text{C} \rightarrow 102^\circ\text{C}$). Реакционную смесь нагревали до 140°C и выдерживали в течение 1 часа, затем нагревали до 220°C и выдерживали в течение 2 часов. Оранжевый гомогенный раствор затем охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (35,4% масс.; конверсия 81,0%). Анализ методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло только из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена в монобутиловом эфире диэтиленгликоля. Результаты анализов отгона методами ^{13}C ЯМР и ГХ/МС подтвердили улавливание циклогексиламина (199 мл).

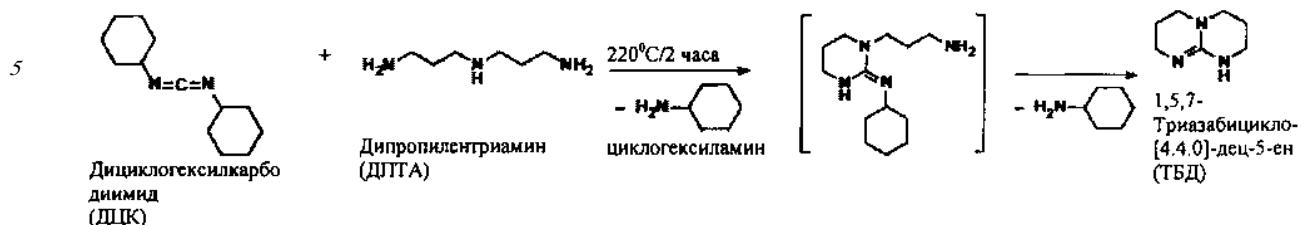
Пример 4.

Маршрут ДпТК в 2-бутоксиэтаноле



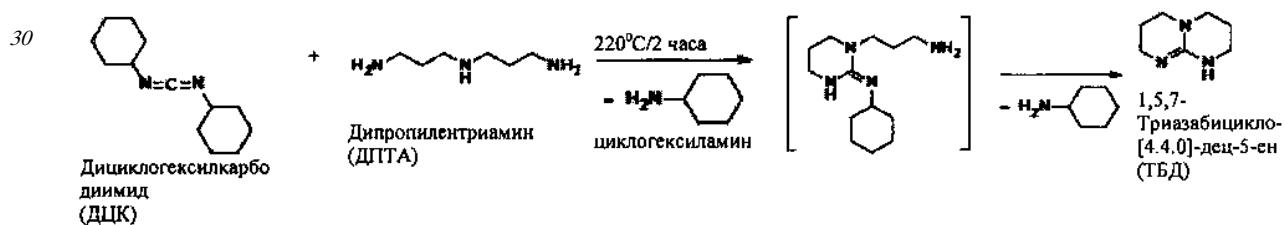
4-горлую колбу снабжали датчиком температуры, стержнем магнитной мешалки и холодильником с ледяной водой. Сухой азот продували через колбу и отводили через холодильник. При температуре окружающей среды в колбу загружали 2-бутоксиэтанол (11 мл), N,N'-ди-*p*-толилкарбодиимид (13,5 г; 0,06 ммоль) и дипропилентриамин (6,64 г; 0,05 моль). Наблюдали экзотермическое повышение температуры на 34°C ($\sim 23^\circ\text{C} \rightarrow 57^\circ\text{C}$). Реакционную смесь медленно нагревали до 170°C и кипятили с обратным холодильником при данной температуре в течение 15 часов. Оранжево-коричневый гомогенный раствор затем охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (19,9% масс.; конверсия 79,1%). Анализ методами ^{13}C ЯМР и ГХ показал, что вещество состояло из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена и *p*-толуидина (36,8%) в 2-бутоксиэтаноле.

Пример 5. Маршрут ДЦК (100%-ные твёрдые вещества, последующее добавление полиола, 20%-ный избыток ДЦК)



10 4-горлую колбу оснащали для полной перегонки, в комплексе с датчиком температуры и механической мешалкой из нержавеющей стали. Сухой азот продували через колбу и отводили через устройство для перегонки. В колбу загружали N,N'-дициклогексилкарбодимид (247,6 г; 1,2 моль) с последующим медленным добавлением дипропилентриамина (131,2 г; 1,0 моль). После добавления дипропилентриамина 15 наблюдали экзотермическое повышение температуры на 31°C (~24°C→55°C). Реакционную смесь нагревали до 170°C и выдерживали в течение 1 часа, затем нагревали до 220°C и выдерживали в течение 2 часов. После окончательного выдерживания добавляли полиол гексаэтоxилированный бисфенол А (417,0 г; 0,85 моль) в качестве разбавителя. Оранжевый гомогенный раствор затем перемешивали, охлаждали, 20 выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (21,3% масс.; конверсия 94,4%). Анализ методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло только из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дек-5-ена в полиоле гексаэтоxилированный бисфенол 25 А. Результаты анализов отгона методами ^{13}C ЯМР и ГХ/МС подтвердили улавливание циклогексиламина (175 мл).

Пример 6. Маршрут ДЦК (100%-ные твёрдые вещества, последующее добавление полиола, 2%-ный избыток ДЦК)



35 4-горлую колбу оснащали для полной перегонки, в комплексе с датчиком температуры и механической мешалкой из нержавеющей стали. Сухой азот продували через колбу и отводили через устройство для перегонки. В колбу загружали N,N'-дициклогексилкарбодимид (210,5 г; 1,02 моль) с последующим медленным добавлением дипропилентриамина (131,2 г; 1,00 моль). После добавления дипропилентриамина 40 наблюдали экзотермическое повышение температуры на 32°C (~23°C→55°C). Реакционную смесь нагревали до 170°C и выдерживали в течение 1 часа, затем нагревали до 220°C и выдерживали в течение 2 часов. После окончательного выдерживания добавляли полиол гексаэтоxилированный бисфенол А (319,8 г; 0,65 моль) в качестве 45 разбавителя. Оранжевый гомогенный раствор затем перемешивали, охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (28,0% масс.; конверсия 93,7%). Анализ методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло только

из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена в полиоле гексаэтоxилированный бисфенол А. Результаты анализов отгона методами ^{13}C ЯМР и ГХ/МС подтвердили улавливание циклогексиламина (229 мл).

Пример 7. Маршрут ДЦК (100%-ные твердые вещества, последующее добавление 5 полиола, 2%-ный избыток ДЦК, 98%-ная чистота ДЦК, слабый кислотный катализатор)

4-горлую колбу оснащали для полной перегонки, в комплексе с датчиком температуры и механической мешалкой из нержавеющей стали. Сухой азот продували через колбу и отводили через устройство для перегонки. В колбу последовательно загружали N,N'-дициклогексилкарбодииimid (210,5 г; 1,02 моль, 98%-ная чистота, фирма 10 Dalian Harsou Chemical Co., Ltd), бисфенол А (0,570 г; 0,0025 моль) и дипропилентриамин (131,2 г; 1,00 моль). После добавления дипропилентриамина наблюдали экзотермическое повышение температуры на 30°C (24°C→54°C). Реакционную смесь нагревали до 140°C и выдерживали в течение 1 часа, затем медленно нагревали до 220°C и выдерживали в течение 2 часов. После окончательного выдерживания добавляли полиол 15 гексаэтоxилированный бисфенол А (319,8 г; 0,65 моль) в качестве разбавителя. Оранжевый гомогенный раствор затем перемешивали, охлаждали, выливали из реакционной емкости и использовали без дополнительной очистки. Концентрацию ТБД в конечном растворе определяли методом ВЭЖХ (29,3% масс.; конверсия 96,7%). Анализ 20 методом ^{13}C ЯМР показал, что вещество состояло только из 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена в полиоле гексаэтоxилированный бисфенол А. Следует отметить, что попытка осуществления указанной выше процедуры в отсутствие бисфенола А привела к достижению значительно более низкой конверсии в ТБД согласно результатам анализа методом ВЭЖХ (26,9% масс.; конверсия 88,7%). Это демонстрирует тот факт, что 25 применение слабого кислотного катализатора, подобного бисфенолу А, повышает конверсию в ТБД в реакции ДПТА с ДЦК 98%-ной чистоты.

Хотя в целях пояснения выше изложены конкретные варианты осуществления данного изобретения, специалистам в данной области техники очевидно, что можно выполнять многочисленные изменения деталей настоящего изобретения в пределах данного изобретения, описанного в прилагаемой формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Способ получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена, включающий в себя следующее:

(а) формируют смесь, содержащую дизамещенный карбодииimid, дипропилентриамин, 35 а также растворитель на основе простого эфира и/или спирта; и

(б) нагревают указанную смесь с целью обеспечения условий для взаимодействия упомянутого дизамещенного карбодииимда с упомянутым дипропилентриамином, где указанное нагревание осуществляют при температуре от 160°C до 240°C.

2. Способ по п. 1, в котором указанное нагревание выполняют при температуре от 40 170°C до 240°C.

3. Способ по п. 1, в котором упомянутый дизамещенный карбодииimid включает в себя диалкилкарбодииimid.

4. Способ по п. 3, в котором упомянутый диалкилкарбодииimid включает в себя N,N'-дизопропилкарбодииimid, N,N'-дициклогексилкарбодииimid или их сочетания.

45 5. Способ по п. 1, в котором упомянутый дизамещенный карбодииimid включает в себя диарилкарбодииimid.

6. Способ по п. 5, в котором упомянутый диарилкарбодииimid включает в себя ди-п-толилкарбодииimid.

7. Способ по п. 1, в котором смесь стадии (а) формируют в спирте.

8. Способ по п. 7, в котором упомянутый спирт включает в себя 2-бутоксиэтанол, монобутиловый эфир диэтиленгликоля, полиол гексаэтооксилированный бисфенол А или их сочетания.

5 9. Способ по п. 1, дополнительно включающий в себя следующее:

(с) отгоняют побочный продукт из реакционной смеси стадии (b), при этом стадия (с) и стадия (b) являются одновременными.

10. Способ получения 1,5,7-триазабицикло-[4.4.0]-дец-5-ена, включающий в себя следующее:

10 (а) формируют смесь, содержащую дизамещенный карбодииimid и дипропилентриамин; и

(б) нагревают указанную смесь с целью обеспечения условий для взаимодействия упомянутого дизамещенного карбодииимда с упомянутым дипропилентриамином, где указанное нагревание осуществляют при температуре от 160°C до 240°C.

15 11. Способ по п. 10, дополнительно включающий в себя стадию (с) добавления разбавителя после стадии (b).

12. Способ по п. 10, при этом упомянутый способ осуществляют в отсутствие растворителя на основе простого эфира и/или спирта.

13. Способ по п. 12, дополнительно включающий в себя стадию (с) отгонки побочного 20 продукта от реакционной смеси стадии (b), при этом стадия (с) и стадия (b) идут одновременно.

14. Способ по п. 10, в котором упомянутый дизамещенный карбодииimid включает в себя диалкилкарбодииimid.

15. Способ по п. 10, в котором упомянутый дизамещенный карбодииimid включает 25 в себя диарилкарбодииimid.

16. Способ по п. 1, в котором смесь стадии (а) дополнительно содержит слабый кислотный катализатор.

17. Способ по п. 10, в котором смесь стадии (а) дополнительно содержит слабый кислотный катализатор.

30

35

40

45