



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111909039 A

(43) 申请公布日 2020.11.10

(21) 申请号 202010925968.0

(22) 申请日 2020.09.07

(71) 申请人 江苏湘园化工有限公司

地址 226400 江苏省南通市如东县洋口化工园区

(72) 发明人 周建 刘益军 王静怡

(74) 专利代理机构 苏州翔远专利代理事务所
(普通合伙) 32251

代理人 王华

(51) Int. Cl.

C07C 209/26 (2006.01)

C07C 211/09 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

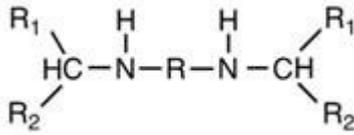
(54) 发明名称

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

(57) 摘要

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为40~160℃,反应压力为0.5~8Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物。本发明合成的具有高位阻效应的脂肪族二元仲胺,由于N原子上取代烷基的位阻效应,反应活性较低,可用作聚脲、聚氨酯脲及环氧树脂的慢速扩链剂或固化剂。

1. 一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为40~160℃,反应压力为0.5~8 Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物,结构式如下:



式中,R代表直链的或带支链的不含环状结构的亚烷基,该亚烷基的碳原子数为2~10;R₁和R₂各自独立地代表碳原子数为1~6的烷基,且R₁和R₂的总碳原子数3~12。

2. 根据权利要求1所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:所述脂肪族二元伯胺为乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、2,5-二甲基己烷-2,5二胺、1,9-壬二胺和1,10癸二胺中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:所述酮为甲乙酮,甲基异丁基酮,频哪酮,甲基异戊酮,二异丁基酮,环己酮,环戊酮,异佛尔酮,2,4-二甲基-3-戊酮,2,6-二甲基-3-庚酮,3,5-二甲基-4-庚酮,2-甲基环己酮和2,5-二甲基环戊酮中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:所述酮为甲基异丁基酮、频哪酮、甲基异戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,6-二甲基-3-庚酮、3,5-二甲基-4-庚酮、2-甲基环己酮和2,5-二甲基环戊酮中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为2.5~10:1。

6. 根据权利要求1所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:所述催化剂选自负载在活性炭上的铑、钌、钨、铂或者雷尼镍;或者选自负载在二氧化硅上的铑、钌、钨、铂,或者雷尼镍;或者选自负载在氧化铝上的铑、钌、钨、铂,或者雷尼镍;催化剂的用量为脂环族二元伯胺质量的0.05%~10%。

7. 根据权利要求1所述的高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,其特征在于:温度为50~120℃,反应压力为1.5~6MPa。

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于专用化学品和精细化工技术领域,涉及一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯/聚脲、环氧树脂的应用范围广泛,一种固化剂不可能满足所有的需求,多品种、多性能的扩链剂的开发便显得尤为重要。

[0003] 二元胺类化合物是聚氨酯(聚脲)弹性体和环氧树脂材料的扩链剂或固化剂,也可用于合成聚酰胺。在弹性聚氨酯材料(包括浇注型聚氨酯弹性体、塑胶聚氨酯铺装材料、聚氨酯防水涂料、胶黏剂、密封胶、灌封胶、喷涂聚氨酯脲及喷涂聚脲、反应注射成型聚氨酯材料)为主的非泡沫聚氨酯领域,二元胺是一类重要助剂,其中最常用的有芳香族二元胺,如3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯甲烷(MOCA)、3,5-二乙基甲苯二胺(DETDA,商品名Ethacure 100或E-100)、3,5-二甲硫基甲苯二胺(DMTDA,E-300)等,这些二胺扩链剂的特点是含刚性苯环,可赋予制品较高的强度。MOCA是聚氨酯弹性体领域最为人们所熟知的固体二胺类固化剂,使用时需要加热,不能直接用于室温固化体系。液体扩链剂DETDA和DMTDA在聚氨酯/聚脲中的应用也很广,虽然液态助剂使用方便,但它们的反应活性均很高,不适用于手工浇注或施工场合,尤其是DETDA反应活性很高,需要与其他扩链剂混合使用。另外芳香族二胺类扩链剂的一个共同缺点是在紫外线的照射下颜色容易加深,如果用于户外制品需要添加足够量的紫外线吸收剂或光稳定剂,而脂肪族固化剂则不存在这个问题。普通的小分子脂肪族直链二元胺,伯胺基活性很高,与异氰酸酯反应太快,凝胶时间短,使得操作异常困难,因此很少用作异氰酸酯预聚体的扩链剂兼固化剂,仅有见乙二胺、异佛尔酮二胺可用作脂肪族水性聚氨酯的后扩链剂。

[0004] 快固化体系的液态树脂因时间短,对基底润湿性差,可能产生粘附力差、涂层或胶块从基材脱离的问题。所以慢固化体系也受到重视。

[0005] 仲氨基[-NHR(R')]由于其N原子上取代烷基的位阻效应,活性比伯胺基低,因此二元仲胺由于其反应活性较二元伯胺低,可用于聚脲、聚氨酯、环氧树脂的慢速扩链剂或固化剂。脂肪族二元仲胺用作双组分聚氨酯/聚脲的固化剂时,与常用的芳香族二元伯胺相比,可以延长聚氨酯/聚脲体系的可操作时间,配制的双组分聚氨酯有较适宜的釜中寿命,改善聚脲或聚氨酯脲涂层对基材的润湿和粘附性能。特别是某些含大取代基的高位阻型的二元仲胺具有适宜的反应活性,并且大取代烷基可作为“内增塑剂”,赋予固化物良好的柔韧性。二元仲胺扩链剂可以与高活性芳香族二元伯胺等复配使用,调节它们的比例可获得适宜的凝胶时间-固化时间平衡,获得操作性能和力学性能的平衡。

[0006] 二元仲胺的另一个优点是其多为低黏度液体,使用时无需熔融,操作方便。

[0007] 手工浇注的聚氨酯弹性体、胶黏剂、密封胶、灌封胶、涂料等聚氨酯材料领域及环氧树脂对低反应活性的仲胺类扩链剂有着较强劲的需求。常见的一种芳香族双仲氨基扩链剂/固化剂是呈液体状态的4,4'-双仲丁氨基二苯基甲烷(Unilink 4200、Wanalink 6200),

其氨基位于苯环上,氮原子上有一个氢原子被异丁基取代,使得其活性比被取代前体4,4'-二氨基二苯基甲烷(MDA)低得多,在聚氨酯胶黏剂、密封胶等领域有较广泛的应用。另外,天门冬氨酸酯树脂也是一种含仲氨基的原料,可以配制固化速度温和的双组分聚天门冬氨酸酯聚脲涂料。

[0008] 二元仲胺用作环氧树脂的固化剂时,不仅可以延长环氧树脂的固化时间,改善操作性,而且与二元伯胺相比可改善固化物的柔韧性等物理性能。这是因为(1)仲氨基比伯氨基少一个活性氢原子,交联度降低;(2)二元仲胺较二元伯胺前体的分子量大,取代基有内增塑剂效应。另外,环氧树脂涂料常用的伯胺类固化剂容易与空气中的二氧化碳反应,在涂层表面产生浑浊、斑点等缺陷,仲胺类固化剂可改善这个问题。伯氨基进行烷基取代产生的仲胺,比原先的伯胺更疏水,产生雾浊的现象减少,挥发性也有降低,刺激性气味明显减弱。由此可见,二元仲胺在环氧树脂领域也具有较好的应用市场。

[0009] 脂肪族仲胺扩链剂市场的品种非常少,因此本发明推出一种高空间位阻的脂肪族二元仲胺的生产方法,该类二元仲胺扩链剂具有反应活性低、黏度低的特点,用来配制慢固化聚氨酯体系,以及用于柔韧性环氧树脂固化剂具有良好的效果。

[0010] 含仲氨基化合物的制备方法有多种,例如,由腈类化合物通过高压高温加氢可以得到含伯氨基和仲氨基的化合物,由含C=N双键的醛亚胺和酮亚胺通过加氢还原也能够得到仲氨基化合物;迈克尔加成制备的产物中同样具有仲氨基,但反应时间太长。

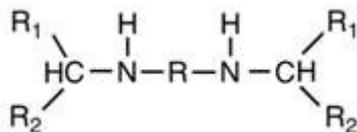
[0011] 例如美国专利US4126640A(General Mills Chemicals公司)早期报道的在苯类溶剂中用醛或酮与多元胺(如二乙烯三胺)上的伯氨基反应,通过共沸蒸馏方法去除副产物水,并且蒸馏出溶剂,得到的酮亚胺或醛亚胺中间体,再在Raney镍催化剂存在下在145℃加压加氢还原,得到低黏度含仲氨基的多元胺,可以用作环氧树脂的固化剂。中国专利CN103261145和CN103261145(瑞士SIKA技术股份公司)介绍了由多元胺与醛类化合物反应得到醛亚胺,再进行加氢反应合成含有2个或2个以上仲氨基的脂肪族多元仲胺的方法。上述方法采用两步法制备多元仲胺,第一步是胺与酮/醛反应得到的中间产物酮亚胺或醛亚胺,然后分馏提纯;第二步是对酮亚胺/醛亚胺加氢还原,最终产物为含仲氨基/亚氨基的混合物。上述专利公开的方法制备的多元仲胺固化剂,可以用于对其纯度要求不高的环氧树脂固化场合,但用作聚氨酯(脲)固化剂和扩链剂时,固化剂纯度不高或官能度过高限制了应用。另外有些报道是含仲氨基的非脂肪族胺化合物的制备方法,例如中国专利CN109535412A(上海东大化学有限公司)介绍由端烯丙基聚醚与端伯氨基硅烷偶联剂进行迈克尔加成反应得到仲氨基硅烷偶联剂的制备方法。中国专利CN105860053A(南京林业大学)公开了一种以聚醚多元醇、氢气和液氨为原料,以自制Ni/Cu/Ti系催化剂,在180~260℃、压力0.5~8MPa下采用固定床法连续制备低分子量端仲氨基聚醚的生产方法,采用该方法时,反应温度高。

发明内容

[0012] 本发明的目的在于提供一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法。

[0013] 为实现上述目的及其他相关目的,本发明提供的技术方案是:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为40~160℃,反应压力为0.5~8 Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚

胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物,结构式如下:



式中,R代表直链的或带支链的不含环状结构的亚烷基,该亚烷基的碳原子数为2~10;R₁和R₂各自独立地代表碳原子数为1~6的烷基,且R₁和R₂的总碳原子数3~12。

[0014] 优选的技术方案为:所述脂肪族二元伯胺为乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、2-甲基戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、2,5-二甲基己烷-2,5二胺、1,9-壬二胺和1,10癸二胺中的至少一种。

[0015] 优选的技术方案为:所述酮为甲乙酮,甲基异丁基酮,频哪酮,甲基异戊酮,二异丁基酮,环己酮,环戊酮,异佛尔酮,2,4-二甲基-3-戊酮,2,6-二甲基-3-庚酮,3,5-二甲基-4-庚酮,2-甲基环己酮和2,5-二甲基环戊酮中的至少一种。

[0016] 优选的技术方案为:所述酮为甲基异丁基酮、频哪酮、甲基异戊酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,6-二甲基-3-庚酮、3,5-二甲基-4-庚酮、2-甲基环己酮和2,5-二甲基环戊酮中的至少一种。

[0017] 优选的技术方案为:酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为2.5~10:1。

[0018] 优选的技术方案为:所述催化剂选自负载在活性炭上的铈、钕、钐、钨或者雷尼镍;或者选自负载在二氧化硅上的铈、钕、钐、钨,或者雷尼镍;或者选自负载在氧化铝上的铈、钕、钐、钨,或者雷尼镍;催化剂的用量为脂环族二元伯胺质量的0.05%~10%。

[0019] 优选的技术方案为:温度为50~120℃,反应压力为1.5~6MPa。

[0020] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有的优点是:

本发明合成的具有高位阻效应的脂肪族二元仲胺,由于N原子上取代烷基的位阻效应,反应活性较低,可用作聚脲、聚氨酯脲及环氧树脂的慢速扩链剂或固化剂,用于调节双组分聚氨酯和环氧树脂体系的操作时间、固化速度和柔韧性,并且与常用的芳香族二胺扩链剂/固化剂相比,具有良好的耐黄变性能。

具体实施方式

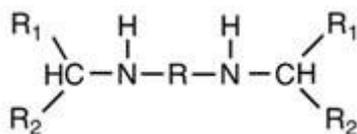
[0021] 以下由特定的具体实施例说明本发明的实施方式,熟悉此技术的人士可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点及功效。

[0022] 实施例1:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

本发明的目的在于提供一种产物收率高、纯度高、操作方便、无毒无污染的低反应活性的直链/支链结构脂肪族二元仲胺的环境友好制备方法。目的产物在显著降低反应活性的同时,可赋予制品良好的柔性。

[0023] 这种仲胺在氨基的α位碳上有2个取代烷基,即N原子上的取代基属于仲碳取代烷基,位阻效应较明显,有效地降低了仲氨基的反应活性。并可赋予制品良好的柔韧性。但氨基上含大烷基取代基的脂肪族二元仲胺合成有一定难度。

[0024] 本发明合成的脂肪族二元仲胺的结构式如下:



R可以是直链的或带支链的不含环状结构的亚烷基,其碳原子数在2~10之间。仲氨基的 α 位CH的两个取代基 R_1 和 R_2 均为烷基,各自的碳原子数1~6,并且 R_1 、 R_2 的总碳原子数4~12,优选4~8,优选其中一个为带支链的烷基。

[0025] 本发明的技术特征是上述结构式的脂肪族二元仲胺,由二元酮亚胺为中间体进行加氢还原反应而合成,而酮亚胺的主要原料是脂肪族二元伯胺和酮。

[0026] 本发明采用酮作为原料之一,酮与胺反应产物酮亚胺的加氢产物仲胺,相较醛与胺反应生成的醛亚胺的加氢产物仲胺有更大的位阻效应;并且其中酮羰基一侧优选有烷基支链的,增大了目的产物仲氨基参与反应的位阻,可明显降低仲胺扩链剂/固化剂的反应活性。

[0027] 采用高碳数酮(高级酮),包括甲乙酮、甲基异丁基酮、甲基叔丁基酮(频哪酮)、甲基异戊酮、二异丁基酮、环己酮、环戊酮、异佛尔酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,6-二甲基-3-庚酮、3,5-二甲基-4-庚酮、2-甲基环己酮、2,5-二甲基环戊酮等,优选频哪酮、甲基异戊酮、二异丁基酮、2,4-二甲基-3-戊酮、2,6-二甲基-3-庚酮、3,5-二甲基-4-庚酮、2-甲基环己酮和2,5-二甲基环戊酮等碳原子数较多且含侧基的酮。本实施例具体选择甲基叔丁基酮。

[0028] 本发明采用直链或支链脂肪族二元伯胺作为原料之一,可优选分子结构对称的脂肪族二元伯胺,使得产物的2个仲氨基有相同或相近的反应活性。可用的脂肪族二元伯胺包括乙二胺、1,2-丙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,3-戊二胺、2-甲基戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺、2,4,4-三甲基己烷-1,6-二胺、1,9-壬二胺、1,10-癸二胺等,优选分子结构基本上对称的脂肪族二元伯胺,如乙二胺、1,3-丙二胺、1,4-丁二胺、1,5-戊二胺、1,6-己二胺、1,7-庚二胺、1,8-辛二胺。本实施例具体选择1,7-庚二胺。

[0029] 由伯胺与酮为主要原料合成仲胺的反应可分两步进行,即第一步通过脱水合成酮亚胺,第二步再将酮亚胺加氢还原为仲胺;也可以采用一步法,即酮与伯胺的中间反应产物无需进行处理,直接加氢反应得到目的产物。

[0030] 本发明采用一步法制备仲胺,将二元伯胺与酮混合物与加氢催化剂投入高压反应釜中,然后升温进行加氢加压还原反应,得到最终目标产物二元仲胺。合成过程中省去了酮亚胺中间产物分离纯化的步骤,反应过程中不除水,不使用苯或甲苯溶剂,整个合成过程简单环保,相对两步法,采用一步法对产率没有明显影响。

[0031] 本发明设计酮过量,酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为(2.5~10):1范围,优选(2.5~6):1范围。酮的适当过量有利于提高二元伯胺的转化率,并且过量的酮作为溶剂、可回收利用。本实施例具体摩尔比为8:1

本发明采用的加氢催化剂有铂(Pt)、钯(Pd)、铑(Rh)、钌(Ru)、镍(Ni)等金属负载催化剂,优选负载于碳上的铂、钯催化剂。本实施例具体选择负载于碳上铂。

[0032] 例如Pd/C催化剂有陕西瑞科新材料股份有限公司的D3H1(Pd含量3%)和D3H5A(Pd含量3%)和赢创公司的P1145(Pd含量5%),Pt/C催化剂优选的有陕西瑞科新材料股份有限公司的T3H1X-2(Pt含量3%)和赢创公司的P2065(Pt含量3%)。对于不同的原料,加氢催化剂有选择性,本发明所用的加氢催化剂不限于举例的这些品种。

[0033] 催化剂的用量,以脂肪族二胺为基础,质量分数在0.05%~10%之间,优选0.3%~6%。本实施例具体选择4%。

[0034] 氢气采用工业高纯度氢。

[0035] 本工艺采用的反应容器为符合特种设备监管要求的耐压不锈钢反应釜,配有搅拌机、温度计、回流冷凝器等,产物的分离采用分馏塔。

[0036] 由于高位阻的有机物反应比低位阻的慢,合成时间在40小时范围。本发明加氢反应温度在40~160℃之间,优选50~120℃。本实施例具体为80℃。

[0037] 本发明的制备反应历程经历两个步骤,伯胺与酮首先反应生成酮亚胺及水,原料酮的超化学计量的添加可以稀释反应过程中生成的水,减少水对平衡反应的影响;与酮亚胺生成反应同时进行的还有碳氮双键的加氢反应,酮亚胺的消耗促进酮亚胺的生成反应向右进行。随着反应的进行,可适当提高反应温度及氢气压力,促使反应过程中的未反应完全的中间体向右进行。反应压力为0.5~8 MPa范围,优选压力范围1.0~5.5 MPa。本实施例具体为3 MPa

加氢仲氨基化反应结束后,对二元仲胺粗产物进行后处理,先过滤除去催化剂,再进行蒸馏,分离过量的酮、酮还原加氢生成的副产物醇、少量未反应完全的单边加氢副产物,最终得到目标产物,纯度在98.5%以上。

[0038] 醇类副产物可通过硫酸脱水等工艺可转变为酮,或作为溶剂。

[0039] 通过分馏分离得到过量未反应的酮可在回收后循环使用。少量单亚氨基、单仲氨基加氢副产物,属于不完全反应产物,具有不对称的基团结构,可称作“单边副产物”,分馏回收后可作为原料,下次投料时少量掺入使用。中间产物及产物含量可以通过气相色谱等方法判定。加氢催化剂可过滤后重新使用或贵金属回收。综上所述,本发明的方法工艺简单,绿色环保,对环境影响很小。

[0040] 实施例2:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

将1,4-丁二胺88.2 g(1.0 mol)、二异丁基酮426.7g(3.0 mol)和铂炭催化剂0.9 g加入到不锈钢高压反应容器中,关闭投料口,用氮气置换反应容器中的空气3次并用氢气置换氮气3次,开始升温,控制温度为60℃,氢气压力不高于6.0 MPa,在此条件下反应10小时,后逐渐升高温度,最高反应温度控制在92℃以内,总反应25h后,降温至28℃,放空排除氢气,并用氮气置换出残留氢气,恢复到常压。将反应产物过滤,滤渣为催化剂,回收利用。滤液用水环真空泵减压蒸馏,在较低的温度下先蒸馏出过量的酮、副产物水和副产物醇。然后切换为旋片式真空泵,脱除单边副产物。然后继续升温或提高真空度,将目的产物N,N'-二(2,6-二甲基-4-庚基)-1,4-丁二胺蒸馏出来。

[0041] 反应结束后用气相色谱测定组分含量可知:丁二胺的转化率接近100%,以丁二胺计N,N'-二(2,6-二甲基-4-庚基)-1,4-丁二胺的收率为72.6%,纯度可达99.5%。

[0042] 实施例3:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

将1,5-戊二胺102.8g(1.0 mol)、2,4-二甲基-3-戊酮274.1g(2.4 mol)和钯炭催化剂5 g投入到不锈钢高压反应容器中,用氮气置换反应容器中的空气3次。并用氢气置换氮气3次,升温,控制氢气压力3.0~3.5 MPa,反应初期温度为60℃,随着反应的进行可逐渐升高温度,最高反应温度控制在95℃以内,加氢反应20小时后,降温、氢气放空,并用氮气置换出残留氢气,恢复到常压。将反应产物过滤,滤渣为催化剂,回收利用。先减压蒸馏出过量的2,4-

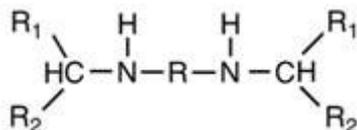
二甲基-3-戊酮、副产物水和2,4-二甲基-3-戊醇,然后提高温度脱除单边副产物,副产物脱除后,继续升温或提高真空度,将目的产物N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-1,5-戊二胺蒸馏出。反应结束后用气相色谱测定组分含量可知:1,5-戊二胺的转化率近乎100%,以戊二胺计N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-1,5-戊二胺收率为75.8%,纯度可达99.2%。

[0043] 实施例4:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

将1,5-戊二胺102.8 g (1.0 mol)、2,4-二甲基-3-戊酮571 g (5.0 mol,含40%回收蒸馏的2,4-二甲基-3-戊酮)及回收的未反应完全的单边副产物25g、过滤回收的Pt/C催化剂6g投入到高压反应釜中,重复实施例2的操作,反应结束后用气相色谱测定组分含量可知1,5-戊二胺的转化率接近100%。得到目标产物N,N'-二(2,4-二甲基-3-戊基)-1,5-戊二胺253.5g,纯度为98.6%。催化剂重复使用2次后,催化活性没有明显降低。

[0044] 实施例5:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为90℃,反应压力为7 Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物,结构式如下:



式中,R代表2-甲基戊二胺去除两个H后的亚烷基;R₁代表甲基,R₂代表异丁基。

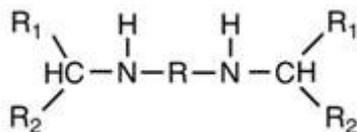
[0045] 优选的实施方式为:酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为2.5:1。

[0046] 优选的实施方式为:所述催化剂选自负载在活性炭上的铈;催化剂的用量为脂环族二元伯胺质量的0.05%。

[0047] 优选的实施方式为:温度为50℃,反应压力为1.5MPa。

[0048] 实施例6:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为160℃,反应压力为8 Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物,结构式如下:



式中,R代表直链的或带支链的不含环状结构的亚烷基,该亚烷基的碳原子数为2~10;R₁和R₂各自独立地代表碳原子数为1~6的烷基,且R₁和R₂的总碳原子数3~12。

[0049] 优选的实施方式为:所述脂肪族二元伯胺为乙二胺。

[0050] 优选的实施方式为:所述酮为频哪酮。

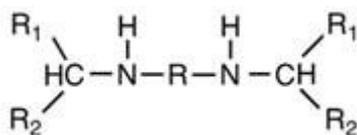
[0051] 优选的实施方式为:酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为10:1。

[0052] 优选的实施方式为:所述催化剂负载在二氧化硅上的铈。

[0053] 优选的实施方式为:温度为120℃,反应压力为6MPa。

[0054] 实施例7:一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法

一种高位阻效应的脂肪族二元仲胺的制备方法,以脂肪族二元伯胺和酮为原料,采用催化剂,在温度为50℃,反应压力为1 Mpa,且在氢气气氛下将脂肪族二元伯胺与酮的中间产物双酮亚胺还原为每个仲氨基的一个取代基为高空间位阻烷基的二元仲胺产物,结构式如下:



式中,R代表直链的或带支链的不含环状结构的亚烷基,该亚烷基的碳原子数为2~10;R₁和R₂各自独立地代表碳原子数为1~6的烷基,且R₁和R₂的总碳原子数3~12。

[0055] 优选的实施方式为:所述脂肪族二元伯胺为2,5-二甲基己烷-2,5二胺。

[0056] 优选的实施方式为:所述酮为2,5-二甲基环戊酮。

[0057] 优选的实施方式为:酮与脂肪族二元伯胺的摩尔比为3:1。

[0058] 优选的实施方式为:所述催化剂负载在氧化铝上的铂;催化剂的用量为脂环族二元伯胺质量的0.1%。

[0059] 优选的实施方式为:温度为60℃,反应压力为2MPa。

[0060] 以上所述者仅为用以解释本发明之较佳实施例,并非企图具以对本发明做任何形式上之限制,是以,凡有在相同之发明精神下所作有关本发明之任何修饰或变更,皆仍应包括在本发明意图保护之范畴。