



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1824640 B

(45) 授权公告日 2011.08.03

(21) 申请号 200610009435.8

US -4069242 A, 1978.01.17, 说明书第 1 栏  
第 35 - 47 行, 第 2 栏第 33 - 36 行, 实施例 1.

(22) 申请日 2006.02.22

审查员 王影

(30) 优先权数据

102005008032.4 2005.02.22 DE

(73) 专利权人 拜尔材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 J·韦卡德 C·吉尔特勒

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 马崇德 邹雪梅

(51) Int. Cl.

C07C 69/54 (2006.01)

C07C 69/00 (2006.01)

C07C 67/24 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

(56) 对比文件

US -4126527 A, 1978.11.21, 第 1 栏第 41  
行 -50 行, 第 2 栏第 10 行 -46 行, 实施例 3.

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

利用路易斯酸催化剂制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种通过使至少一种包含至少一个环氧基团的化合物 A 和至少一种包含至少一个羧酸基的化合物 B 在路易斯酸催化剂存在下反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法, 其中 A 和/或 B 还包含至少一个(甲基)丙烯酸酯基团, 每一种催化剂都含有至少一个直接键合的二(环)烷基氨基基团。

1. 制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法,包括使至少一种化合物A,化合物A包含至少一个环氧基和任选地至少一个(甲基)丙烯酸酯基,与至少一种化合物B,化合物B包含丙烯酸和/或者(甲基)丙烯酸,在三-(二甲氨基)-甲硼烷存在下进行反应。

2. 权利要求1的方法,其中使用基于A和B的重量的0.05-5.0重量%的三-(二甲氨基)-甲硼烷。

3. 权利要求1的方法,其中使用基于A和B的重量的0.1-1.0重量%的三-(二甲氨基)-甲硼烷。

4. 权利要求1的方法,其中使用基于A和B的重量的0.1-0.5重量%的三-(二甲氨基)-甲硼烷。

5. 权利要求1的方法,其中化合物A包含甲基丙烯酸缩水甘油酯和/或丙烯酸缩水甘油酯。

6. 权利要求1的方法,其中化合物A包含甲基丙烯酸缩水甘油酯并且化合物B包含丙烯酸。

## 利用路易斯酸催化剂制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及通过使环氧化物和羧酸在路易斯酸催化剂存在条件下反应制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯的方法。

### [0002] 技术背景

[0003] 在本发明的上下文中,(甲基)丙烯酸酯表示丙烯酸形成的酯,甲基丙烯酸形成的酯,或者是二者的混合物形成的酯。(甲基)丙烯酸羟烷基酯特别是被用于和含异氰酸酯的化合物的反应以制备(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯,不饱和聚氨酯分散体和应用于双组分或者多组分涂料体系的双固化硬化剂。前面提到的这些种类的化合物特别是用作通过游离基聚合来进行固化的涂料剂的组分。本方法通过光化学辐射来引发。通过两种反应机制的结合来进行的固化被本领域技术人员称为双固化。

[0004] 为了获得特别高的交联涂料,有利的方法是使用具有高官能度的化合物,特别是具有大量的可游离基聚合的双键的化合物,该化合物可以有利地通过使用具有丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯基团的高官能度的(甲基)丙烯酸羟烷基酯来制造。为了方便生成目标分子结构,并因此特别是较低的粘度,有利的方法是使用羟基官能团分布尽可能窄的(甲基)丙烯酸羟烷基酯。所以,通过随机进行的并产生宽的羟基官能团分布的方法、用(甲基)丙烯酸对多元醇比如三羟甲基丙烷或者季戊四醇进行酯化来制备(甲基)丙烯酸羟烷基酯是不利的。

[0005] 并且,经常会形成具有高分子量的次级产品。它们被鉴定为羟基对丙烯酸酯 C-C 双键的加成产物,例如,在《Analytical Sciences》,2001 年 11 月刊,卷 17,第 1295-1299 页。DE-A 19 860 041 公开了甲基丙烯酸 3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基酯作为一种和聚异氰酸酯反应以制备双固化硬化剂的可能的化合物。但是,关于甲基丙烯酸 3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基酯的制备的详细内容却没有提到。

[0006] 通过可以购得的高纯度的甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸反应并使用合适的催化剂来制备甲基丙烯酸 3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基酯的方法在文献中有描述。关于该产品的纯化/纯度的数据并没有给出。于是,EP-A 0 900 778 描述了过量的丙烯酸在和甲基丙烯酸缩水甘油酯在苄基三乙基氯化铵催化下的酯化反应中的反应。

[0007] 甲基丙烯酸 3-丙烯酰氧基-2-羟基丙基酯也可以通过精细化工贸易(Sigma-Aldrich Chemie GmbH,Taufkirchen,德国)来获得,但是通过凝胶渗透分析测得的纯度小于 60 重量%;特别是,发现了不希望出现的高分子量的级分。制备的方法没有公开。

[0008] 在涂料技术领域,已知有很多不同的催化剂应用于缩水甘油基化合物和羧酸反应。这种反应被经常用作,例如,固化油漆时的交联反应。除了铵盐和磷盐或者胺和膦之外,某些金属化合物也已经被描述。

[0009] 含有硼的路易斯酸的某些性质在《Polymer》1996,37(20),4629-4631 中进行过研究。它们作为环氧化物-酸交联反应催化剂的应用被提到过。但是,对于在(甲基)丙烯酸酯存在下的反应,只有在低温时具有催化活性的催化剂才是适用的,这是因为否则的话存在(甲基)丙烯酸酯发生不希望的聚合反应的危险。而且,与交联反应相比,化学合

成需要催化剂具有更优越的选择性。次级反应比如羟基或者羧基向（甲基）丙烯酸酯的 Michael- 相似加成反应或者羟基 - 环氧化物反应导致不希望的次级产品,因为它们有高的分子量。

[0010] 可以购得德国 Rohm GmbH 公司, Darmstadt, 的经过蒸馏纯化的具有纯度高于 85% 的甲基丙烯酸 3- 甲基丙烯酰氧基 -2- 羟基丙基酯。该产品稳定性低, 必须冷藏, 这使得在商业可行的工业规模的应用非常困难。

[0011] 本发明的一个目标是提供一种方法, 用该方法可以制备例如甲基丙烯酸 3- 丙烯酰氧基 -2- 羟基丙基酯, 在低温下很简单地获得高纯度, 不须昂贵的纯化过程, 也就是不须对高分子量的或者高度羟基化的馏分浓缩。

[0012] 已经发现例如甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸的本体反应在 80°C 使用某种弱路易斯酸硼烷化合物比如三（二甲基氨基）硼烷来催化, 反应速度快且反应完全。

## 发明内容

[0013] 本发明涉及一种通过使至少一种包含至少一个环氧基团的化合物 A 和至少一种包含至少一个羧酸基团的化合物 B 在路易斯酸催化剂存在下反应制备（甲基）丙烯酸羟基烷基酯的方法, 其中 A 和 / 或 B 还包含至少一个（甲基）丙烯酸酯基团, 每一种催化剂都含有至少一个直接键合的二（环）烷基氨基基团。

## 具体实施方式

[0014] 用作化合物 A 的适当的化合物或者是单环氧化物或者是多官能环氧化物, 特别是二 - 或者三 - 官能环氧化物。例子包括环氧化的烯烃、（环）脂族或者芳族多元醇的缩水甘油基醚和 / 或者饱和或不饱和羧酸的缩水甘油基酯。优选的单环氧化物包括丙烯酸缩水甘油基酯, 甲基丙烯酸缩水甘油基酯, 一种有支链的烷烃羧酸 (versatic acid) 的缩水甘油基酯, 丁基 - 缩水甘油基醚, 2- 乙基己基 - 缩水甘油基醚, 苯基 - 缩水甘油基醚, 邻甲苯基 - 缩水甘油基醚或者 1,2- 环氧丁烷。优选甲基丙烯酸缩水甘油基酯。

[0015] 优选的多环氧化物包括双酚 A 类型或者双酚 F 类型以及它们的全氢化衍生物的多缩水甘油基化合物, 或者多官能醇的缩水甘油基醚, 这些多官能醇比如丁二醇, 己二醇, 环己二醇, 甘油, 三羟甲基丙烷或者季戊四醇。

[0016] 也可能使用乙烯基单体的环氧官能聚合物, 所述单体例如为单官能的丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯或苯乙烯, 同时使用一定比例的例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。

[0017] 化合物 B 是单 - 或者二 - 或者更高官能的羧酸。适当的单羧酸包括饱和和优选的不饱和羧酸, 比如苯甲酸, 环己烷羧酸, 2- 乙基己酸, 己酸, 辛酸, 癸酸, 月桂酸, 天然和合成的脂肪酸, 和优选的丙烯酸, 甲基丙烯酸, 二聚丙烯酸或者丁烯酸。适当的二羧酸包括苯二甲酸, 间苯二甲酸, 四氢化邻苯二甲酸, 六氢化邻苯二甲酸, 环己烷二羧酸, 马来酸, 富马酸, 丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 壬二酸, 庚二酸, 辛二酸, 癸二酸, 十二烷二酸和氢化二聚脂肪酸。

[0018] 如果可以获得的话, 可以以酸酐的形式使用二羧酸, 同时加入相应量的水。除了纯的酸以外, 含有酸官能的聚酯或者相应的已经制备的含有过量酸的反应混合物也可以使用。这样的混合物, 特别是那些包含聚醚丙烯酸酯和 / 或聚酯丙烯酸酯以及例如过量丙烯

酸的混合物在例如 EP-A 0 976 716, EP-A 0 054 105 和 EP-A 0 126 341 中被描述过。

[0019] 还可以使用乙烯基单体的含有酸官能的聚合物比如聚丙烯酸酯, 这样的乙烯基单体比如单官能丙烯酸酯, 甲基丙烯酸酯或者苯乙烯, 并使用一定比例的例如丙烯酸或者甲基丙烯酸。

[0020] 化合物 A 和 / 或 B 包含至少一个丙烯酸酯和 / 或者甲基丙烯酸酯基团。下面的组合是优选的: 丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸, 甲基丙烯酸缩水甘油酯和甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸, 双酚 A 或者全氢化双酚 A 的缩水甘油基醚和丙烯酸, 还有上面提到的组合的混合物。甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸的组合是特别优选的。酸和环氧化物的当量比可以在很宽的范围内变化。但是, 1.2 : 1.0 到 1.0 : 1.2 的当量比是优选的, 更优选 1.05 : 1.00 到 1.00 : 1.05。使用二者中其一组分微微过量的方法可能会特别有利, 以便在本方法产品中获得另一组分的特别低的残留浓度。例如, 如果选择了适当的当量比, 则使用本发明的方法可以获得低于 0.1 重量% 的丙烯酸或者甲基丙烯酸缩水甘油酯的残留浓度。

[0021] 本发明方法中, A 和 B 的反应用路易斯酸硼, 铝, 镓, 铟, 铊, 镉, 硅, 锗, 锡, 砷, 锑, 铋, 钛, 锆和钪化合物催化, 每一种化合物都包含至少一个, 优选二个或者更多的直接键合的二(环)烷基氨基基团。优选二-(二甲基氨基)-二甲基硅烷, 四-(二甲基氨基)-硅烷, 四-(二甲基氨基)-锆, 四-(二甲基氨基)-乙硼烷, 三-(二乙基氨基)-铝二聚体, 三-(二甲基氨基)-铝二聚体和三-(二甲基氨基)-硼烷。三-(二甲基氨基)-硼烷特别优选。

[0022] 催化剂可以使用任何量, 但是实际使用量限制在所需要的最小量是有利的。当然, 最优量依赖于被反应的具体物质并且可以由适当的试验来确定。催化剂优选的使用量为基于 A 和 B 合计重量的 0.05-5.0% 重量百分比, 更优选的使用量为 0.1-1.0% 重量百分比, 最优选的使用量为 0.1-0.5% 重量百分比。

[0023] 该反应优选在丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一种或者多种稳定剂存在下进行。除了含氧气体外, 基于不饱和化合物重量的 0.01-1% 重量百分比, 优选的 0.1-0.5% 重量百分比的化学稳定剂对于避免过早聚合是合适的。这样的稳定剂在例如《Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie》, 第 4 版, 卷 XIV/1, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, 第 433 页和以后页中描述过。例子包括铜化合物, 三价磷化合物比如亚磷酸盐或者亚膦酸盐, 连二亚硫酸钠, 硫化氢钠, 硫, 联氨, 苯肼, 二苯肼, N-苯基-β-萘胺, N-苯基乙醇二胺, 二硝基苯, 苦味酸, 对-亚硝基二甲基苯胺, 二苯基亚硝基胺, 苯酚(比如对-甲氧基苯酚, 2,5-二叔丁基对苯二酚, 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 对-叔丁基-邻苯二酚或者 2,5-二叔戊基-对苯二酚), 二硫化四甲基秋兰姆, 2-巯基苯并噻唑, 二甲基-二硫代氨基甲酸钠盐, 吩噻嗪, 和 N-氧基化合物比如 2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧化物(TEMPO) 或者它的一种衍生物。

[0024] 根据本发明, 优选 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚, 2,5-二叔丁基对苯二酚和 / 或者对-甲氧基苯酚和它们的混合物。

[0025] 反应可以在一种对于反应物和产物惰性的有机溶剂中进行。例子有漆用溶剂比如乙酸丁酯, 溶剂石脑油, 乙酸甲氧基丙基酯或者碳氢化合物比如环己烷, 甲基环己烷或者异辛烷。在反应完成后, 溶剂可以移除去, 比如通过蒸馏, 或者可以保留在本方法产品中。优

选避免使用溶剂。

[0026] 除溶剂以外,也可以使用活性稀释剂。例子包括涂料的辐射固化技术中认知的化合物(参看 R. Öpp Lexikon Chemie,第 491 页,第 10 版,1998,Georg-Thieme-Verlag,Stuttgart)。例子包括丙烯酸或者甲基丙烯酸优选丙烯酸的酯,和下面的醇。一元醇包括同分异构的丁醇,戊醇,己醇,庚醇,辛醇,壬醇和癸醇;环脂族醇比如异冰片,环己醇和烷基化环己醇类和二环戊醇;芳基脂肪醇类比如苯氧基乙醇和壬基苯基乙醇;和四氢化糠基醇。这些醇的烷氧化物也可以使用。

[0027] 二元醇的例子包括乙二醇,丙-1,2-二醇,丙-1,3-二醇,二乙二醇,二丙二醇,同分异构的丁二醇类,新戊二醇,己-1,6-二醇,2-乙基己二醇,三丙二醇,还有这些醇的烷氧化基化衍生物。优选的二元醇类是己-1,6-二醇,二丙二醇和三丙二醇。更高官能的醇类包括甘油,三羟甲基丙烷,二(三羟甲基丙烷),季戊四醇或者二季戊四醇或者这些醇的烷氧化基化衍生物。

[0028] A 和 B 的反应或者连续发生,例如在静态混合器中,或者分批进行,例如在适当的搅拌容器中进行。当使用分批进行的过程时,组分可以以任何顺序进行反应。优选的是,先加入一种组分,加入大部分催化剂和稳定剂并将混合物搅拌加热。然后将另一种组分全部一次加入,或者优选的,逐渐加入,其中通过加热和利用反应自身热量而维持尽可能恒定的温度。转化率通过分析来测定。这可以通过光谱法进行,例如通过记录红外或近红外光谱,但是也可以通过取出来的样品进行分析,例如采用滴定法,气相色谱法或者测定折射率。通过对样品进行滴定来测定的酸含量和环氧化物含量作为反应转化率的量度是特别适合的。添加过程和反应在 60°C 到 130°C 下进行,优选在 65°C 到 120°C 下,更优选在 75°C 到 95°C 下进行。

[0029] 当使用连续进行的过程时,如果是采用以分钟计的足够短的停留时间,也可以使用 130°C 以上的温度。

[0030] 反应优选持续到环氧化物含量少于 0.2% 重量百分比,优选的少于 0.1% 重量百分比(以 MW42 来计算)并且酸值低于 10mgKOH/g,优选的低于 5mgKOH/g。如果反应在这一点之前终止,那么,例如,通过使用真空或者通过通入一种优选包含氧气的气体,挥发性的反应物的残留浓度可能下降,这样相应的可以得到低的环氧化物和酸的含量。通过添加少量的可以和环氧化物发生反应的化合物比如强酸,比如磷酸丁酯有可能降低环氧化物的含量。酸的残留浓度可以通过相似的方式降低,比如通过和碳化二亚胺或者氮丙啶反应。

[0031] 本发明产品可以马上进一步反应或者调配或者也可以先储存或者运输。进一步的反应,例如和聚异氰酸酯优选在不经过进一步纯化情况下进行,比如萃取或者蒸馏的纯化。

[0032] 本发明的方法特别以相对较高的选择性为特征。如果分别使用单体化合物作为 A 和 B,那么本方法产品中的具有低聚的或者聚合的特征的组分的根据凝胶渗透色谱法测定的浓度优选低于 35% 重量百分比,更优选低于 25% 重量百分比。

[0033] 本发明产品特别适用于制备能够通过光化学辐射发生固化的原材料和材料配方。如果它们被用作合成合适的原材料时的中间体,那么可能发生进一步的反应,例如和本发明过程中生成的和/或任选的现已存在的羟基反应,或者例如通过加入包含伯和/或仲氨基的化合物对现已存在的双键的加成。特别地,羟基可以通过使用已知的方法氨基甲酸酯化和/或脲基甲酸酯化而进一步反应。

[0034] 本发明产物以及通过进一步的化学反应获得的产品适合作为能够通过光化学辐射发生固化的组合物比如漆,涂料,印刷油墨,密封剂,浸渍树脂,和表面填料的组分。

[0035] 下面的实施例是为了说明本发明而不限制本发明的范围。所有的用“份”和“%”表示的量都是按照重量计算,除非另外特别说明。

[0036] 实施例

[0037] 酸值用 mg KOH/g 样品来表示,并且使用 0.1 摩尔 / 升氢氧化钠溶液和溴百里酚蓝(乙醇溶液)用滴定法来测定,颜色基于 DIN 3682 从黄色经过绿色变成蓝色。

[0038] 羟值用 mg KOH/g 样品来表示,并且使用经过乙酰冷乙酰化的 0.1 摩尔 / 升甲醇氢氧化钾溶液,用二甲基氨基吡啶来催化,基于 DIN 53240 方法来测定。

[0039] 环氧化物含量通过在加入四丁基碘化铵后用高氨酸标准溶液(0.1 摩尔 / 升)滴定溶解在二氨甲烷 / 乙酸中的样品来测定。由此测定释放出来的胺和任何存在的碱性胺。碱性(游离)胺用同样的方法测定,但是不经过加入四丁基碘化铵。差值给出了基于 CH-O-CH(MW = 42 克 / 摩尔)计算的环氧化物的重量百分比浓度。测定方法基于 DIN16945 方法。

[0040] 凝胶渗透色谱法(GPC):洗脱液 THF, RI 检测,在用聚苯乙烯标准校准后积分。

[0041] 粘度:转动粘度计,在 23°C 测定。

[0042] 除非另外说明,百分比数据是重量百分比(重量%)。

[0043] 实施例 1:环氧丙烯酸酯的制备

[0044] 142.23 克 Epilox<sup>®</sup> A 19-00(双酚 A 环氧树脂,Leuna-Harze GmbH,Leuna,德国,环氧化物当量重量 190 克),0.20 克 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚和 0.70 克三(二甲基氨基)甲硼烷(Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, 德国)最先被加入安装有机械搅拌装置,温度计和进气口的可加热玻璃烧瓶中,然后边搅拌边加入空气(0.5 升 / 小时)加热到 70°C。在这个温度下用 45 分钟加入 56.67 克的丙烯酸。之后,混合物在 90°C 下搅拌,反应过程通过检测取出的样品的酸值来监控。4 小时后酸值是 34mg KOH/g,12 小时后是 8mgKOH/g,并且 15 小时后是 5mg KOH/g。混合物然后用 50.00 克的 Laromer<sup>®</sup> HDDA(二丙烯酸己二醇酯,BASF AG, Ludwigshafen, 德国)稀释并冷却。粘度是 14,700mpa. s,颜色指数是 48APHA 并且酸值是 5.0mg KOH/g。

[0045] 甲基丙烯酸缩水甘油酯和丙烯酸的反应

[0046] 13.27 克的甲基丙烯酸缩水甘油酯,0.02 克的 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚,6.78 克的丙烯酸和 0.10 克的表 1 中列出的一种催化剂每次在 80°C 下在一个有小开口和磁性搅拌装置的玻璃容器中反应。在 24 小时和 48 小时后测定酸值。如果在 48 小时后大于 4mg KOH/g,这批反应物不须经过进一步分析就抛弃掉。

[0047] 表 1:80°C 系列测试

实施例 编号	催化剂	24 小时 酸值 (mg KOH/g)	48 小时 酸值 (mg KOH/g)	羟值 (mg KOH/g)	GPC 主信 号 (面积 %)	注释
C2	三乙基胺	12.6	1.8	220	68	黄色
C3	二氮杂二环辛烷	15.5	5.9	232	80	黄色
C4	辛酸锡(II)	24 小时内胶凝				
C5	二月桂酸二丁基锡	22.0	11.2	-	-	-
C6	硫二甘醇	14.2	8.3	-	-	-
C7	三乙基苄基氯化铵	9.2	2.1	243	79	-
C8	三苯基磷	6.6	1.5	220	75	-
9	三(二甲基氨基) 甲硼烷	4.0	1.6	238	80	-

[0048] 对比例 C2 到 C6 中的催化剂显示出对于给定的重量条件下比实施例 9 本发明的催化剂低得多的活性, C7 和 C8 中的催化剂也比实施例 9 的活性更低。反应产物根据酸值, 羟值和纯度 (GPC 分析) 来判断至少等于那些对比产物。

[0049] 虽然本发明在前面为了说明的目的而进行了细致的描述, 但仍须理解为这样的详细仅仅是为了举例说明的目的, 而那些本领域技术人员可以在不背离本发明的精神和范围的情况下进行各种变化, 除非在权利要求中可以被限制。