



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102232064 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980148070. 9

(22) 申请日 2009. 10. 29

(30) 优先权数据

102008044218. 6 2008. 12. 01 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/064279 2009. 10. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/063520 DE 2010. 06. 10

(73) 专利权人 赢创罗姆有限公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 A·迈 M·克斯特纳 J·贝克尔

J·沙伦贝格 H·西格特

B·福格尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 宓霞

(51) Int. Cl.

C07C 231/06 (2006. 01)

C07C 253/30 (2006. 01)

C07C 67/327 (2006. 01)

C07C 253/06 (2006. 01)

C07C 255/13 (2006. 01)

C07C 69/54 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4987256 A, 1991. 01. 22, 实施例 1—8.

EP 0433611 A1, 1991. 06. 26, 实施例 1.

CN 101180259 A, 2008. 05. 14, 说明书第 1—21 页.

EP 0407811 A2, 1991. 01. 16, 实施例 1.

甘宏宇等. 2- 甲基 -2- 羟基丙腈水合工艺改进. 《合成化学》. 1998, 第 6 卷 (第 4 期), 第 426—429 页.

审查员 王一婷

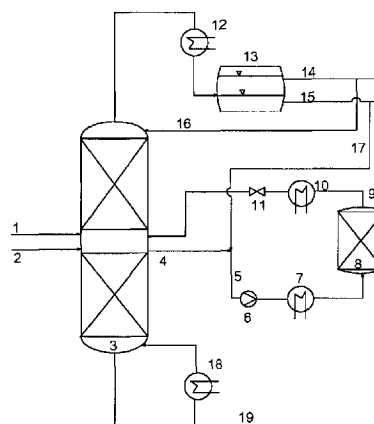
权利要求书1页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法

(57) 摘要

本发明涉及从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法, 该方法包括如下步骤: A) 使羰基化合物与氢氰酸反应以制备羟基羧酸腈, B) 在包含二氧化锰的催化剂的存在下使在步骤 A) 中获得的羟基羧酸腈水解, 其中为了进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应, 使用相对于所述氢氰酸摩尔过量的羰基化合物, 并且在进行根据步骤 B) 的水解之前不通过蒸馏将在步骤 A) 中获得的反应混合物进行纯化。本发明还涉及制备 (甲基) 丙烯酸烷基酯、聚合物、模塑材料和模塑件的方法, 其中根据如上所述方法进行从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法。



1. 从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法,该方法包括如下步骤:

A) 使羰基化合物与氢氰酸反应以制备羟基羧酸腈,

B) 在包含二氧化锰的催化剂的存在下,将在步骤 A) 中获得的羟基羧酸腈水解,

其中,为了进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应,使用相对于所述氢氰酸摩尔过量的羰基化合物,并且在进行根据步骤 B) 的水解之前不通过蒸馏将在步骤 A) 中获得的反应混合物进行纯化,

其特征在于将在步骤 B) 之后获得的反应混合物通过两阶段蒸馏进行纯化,并将所获得的羧酸酰胺和水与包含羰基化合物和羟基羧酸腈和 / 或氢氰酸的混合物分离,和在另外的蒸馏步骤中将水与获得的羧酸酰胺分离,

其中羰基化合物与氢氰酸的摩尔比例在 2:1 至 7:1 的范围内;

其中将包含在步骤 A) 中使用的羰基化合物的组合物经由回流导引入用于分离水和氢氰酸的蒸馏器中,其中所述在回流中导引入的组合物具有与经由所述蒸馏器的塔顶取出的组合物相比更低比例的 HCN。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于羰基化合物与氢氰酸的摩尔比例在 2:1 至 5:1 的范围内。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于在多阶段蒸发浓缩中将所述羧酸酰胺与水分离。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于对所添加的羰基化合物的量进行选择以使得其足以制备在步骤 A) 中预计量的羟基羧酸腈。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其特征在于将通过纯化获得的羰基化合物用于根据步骤 A) 制备羟基羧酸腈。

6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在步骤 A) 中使用的羰基化合物是丙酮。

7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在 -10 至 50℃ 的温度下进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应以制备羟基羧酸腈。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在 0.3 巴至 3 巴的压力下进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应以制备羟基羧酸腈。

9. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在根据步骤 B) 的水解中,水与羟基羧酸腈的摩尔比例为 0.5:1-25:1。

10. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在 10 至 150℃ 的温度下,进行根据步骤 B) 的水解反应。

11. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的方法,其特征在于在 0.1 巴至 10 巴的压力下,进行所述水解反应。

12. 制备 (甲基) 丙烯酸烷基酯的方法,其特征在于在制备 (甲基) 丙烯酸烷基酯的方法过程中进行根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其特征在于制备了甲基丙烯酸甲酯。

## 从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法。本发明还涉及制备（甲基）丙烯酸烷基酯、聚合物、模塑材料和塑料模塑件的方法。

### 背景技术

[0002] 通过在包含二氧化锰的催化剂的存在下水解羧酸腈制备羧酸酰胺自长时间以来就是现有技术。工业中在许多情况下需要羧酸酰胺作为中间体。例如  $\alpha$ -羟基异丁酰胺可用于制备甲基丙烯酸或甲基丙烯酸酯，尤其是甲基丙烯酸甲酯。

[0003] 用于制备羧酸酰胺的特别优选的方法详细描述于 WO 2008/061822A1 中。

[0004] 尽管上述详细说明的文献的教导已经导致相对廉价的制备，但一直需要进一步改进所述方法。通常，由氢氰酸和羰基化合物，尤其是丙酮的反应获得的氰醇通过添加酸而稳定化。在将所述氰醇转化成所述羧酸酰胺之前，这种稳定化必须被去除，其中通常进行蒸馏。WO 2008/061822A1 中公开了在丙酮与氢氰酸的反应之后获得的混合物可用于水解。然而，其没有公开是否必须进行纯化。通常，这种纯化过程包含两阶段蒸馏，其中在第一阶段中分离除去未转化的反应物。在第二阶段中，通常从所述氰醇中除去用于稳定作用的酸。如果没有进行纯化，例如蒸馏，则获得了相对短的催化剂使用寿命。在使用经蒸馏的反应混合物的情况下，所述催化剂的使用寿命可以被显著改进，但是其中由此该方法的整体效率由于通过所述蒸馏导致的能量消耗而变差。

### 发明内容

[0005] 鉴于现有技术，本发明的目的因此是提供制备羧酸酰胺的方法，该方法可以特别简单、廉价地以及以高收率进行。特殊的问题尤其是提供一种方法，该方法在高速度、低能量使用和低收率损失的情况下，确保了所述催化剂的特别长的寿命和用于制备所述羧酸酰胺的设备的长的使用寿命。

[0006] 这些目的和未明确提及但从在此引入式讨论的上下文中可立即衍生或推断出的其它目的通过具有权利要求 1 的所有特征的方法实现。根据本发明的方法的合适变体在从属权利要求中要求保护。关于制备（甲基）丙烯酸烷基酯、聚合物、模塑材料和塑料模塑件的方法，权利要求 22、24、26 和 27 提供了解决这些目的所基于的问题的解决方案。

[0007] 因此，本发明提供从羰基化合物和氢氰酸制备羧酸酰胺的方法，该方法包括如下步骤：

[0008] A) 使羰基化合物与氢氰酸反应以制备羟基羧酸腈，

[0009] B) 在包含二氧化锰的催化剂的存在下，将在步骤 A) 中获得的羟基羧酸腈水解，

[0010] 其特征在于，为了进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应，使用相对于所述氢氰酸摩尔过量的羰基化合物，并且在进行根据步骤 B) 的水解之前不通过蒸馏将在步骤 A) 中获得的反应混合物进行纯化。由此令人惊奇地成功提供能量特别有效的方法，该方法可以实现长的催化剂使用寿命。

[0011] 同时,通过根据本发明的方法可以实现一系列的其它优点。这些优点尤其是,通过本发明的方法可以使得用于制备羧酸酰胺的设备的使用寿命令人惊奇地显著延长。由此所述方法可以在高的速度下和以低能量使用和低收率损失而特别有效、廉价地实施。

[0012] 根据本发明的方法使得可以有效地制备羧酸酰胺。在该方法中,尤其使用羰基化合物,该羰基化合物通常具有式  $\text{-CO-}$  的基团。羧酸酰胺包含至少一个式  $\text{-CONH}_2$  的基团。这些化合物在本领域中是已知的并且例如描述在 CD-ROM 上的 **Römpf** Chemie Lexikon, 第 2 版中。

[0013] 所用的反应物可以尤其是脂族或脂环族羰基化合物,饱和或不饱和的羰基化合物,以及芳族和杂芳族羰基化合物。用作反应物的所述羰基化合物可以具有一个、两个或更多个羰基基团。另外,还可以使用在所述芳族或脂族基团中具有杂原子的羰基化合物,所述杂原子尤其是卤素原子例如氯、溴、氟,氧原子,硫原子和 / 或氮原子。特别合适的羰基化合物优选包含 1 至 100 个,更优选 2 至 20 个和最优选 2 至 5 个碳原子。

[0014] 特别优选的羰基化合物包括具有 3 至 5 个碳原子的脂族或杂脂族酮,例如丙酮,和具有 2 至 5 个碳原子的脂族或杂脂族醛,例如 3- 甲基巯基丙醛或乙醛。丙酮在此特别优选作为反应物。

[0015] 这些化合物可以单独地或者作为混合物形式与氢氰酸 (HCN) 反应生成  $\alpha$ - 羟基羧酸腈 (氰醇),例如  $\alpha$ - 羟基- $\gamma$ - 甲巯基丁腈 (2- 羟基-4- 甲巯基丁腈), 2- 羟基丙腈 (乳腈) 和 2- 羟基-2- 甲基丙腈 (丙酮氰醇), 其中特别优选丙酮氰醇。

[0016] 所述羰基化合物以基于所述氢氰酸为摩尔过量使用。羰基化合物与氢氰酸的摩尔比例可以优选为 1.1 : 1 至 7 : 1, 优选 1.5 : 1 至 5 : 1, 和最优选为 2 : 1 至 3 : 1。

[0017] 优选在碱的存在下,进行根据步骤 A) 的羰基化合物与氢氰酸的反应。在此可以使用阴离子交换剂。优选使用氢氧化物或氧化物,它们更优选由碱土金属或碱金属形成。这些尤其包括  $\text{Ca(OH)}_2$  和  $\text{Mg(OH)}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{LiOH}$  或  $\text{Li}_2\text{O}$ 。在此非常特别优选使用  $\text{LiOH}$  或  $\text{Li}_2\text{O}$ 。优选将 0.001 至 10wt%, 更优选 0.01wt% 至 2wt% 的氢氧化物和 / 或氧化物添加到用于所述羰基化合物与氢氰酸反应的反应混合物中。在本发明的一个特别变体中,可以对氢氧化物和 / 或氧化物的比例进行选择以使得不必须添加另外的碱以调节随后根据步骤 B) 的水解反应的 pH 值。

[0018] 理论上,还可以使用可溶性胺调节所述 pH 值。然而,已经发现使用这些胺可能对用于根据步骤 B) 的水解的催化剂的寿命起到不利影响。在本文中,除了具有氮原子的有机化合物外,氨 ( $\text{NH}_3$ ) 也包括在所述胺中。在所述反应混合物中的可溶性胺的比例因此优选至多 0.1wt%, 更优选至多 0.01wt% 和最优选至多 0.001wt%。在特别的方面中,不添加显著比例的这些胺以调节所述反应混合物的 pH 值。

[0019] 进行所述羰基化合物与氢氰酸的反应所处的温度通常可以在  $-30$  至  $70^\circ\text{C}$  范围内, 优选在  $-20$  至  $60^\circ\text{C}$  范围内, 尤其在  $-10$  至  $50^\circ\text{C}$  范围内和更优选在  $-5$  至  $40^\circ\text{C}$  范围内。

[0020] 用于形成羟基羧酸腈的根据步骤 A) 的反应可以根据反应温度而在负压或超压下进行。该反应优选在 0.5 至 10 巴, 更优选 0.8 至 3 巴的压力范围内进行。

[0021] 用于根据步骤 A) 形成所述羟基羧酸腈的反应时间尤其取决于所用的羰基化合物、所述催化剂的活性和所述反应温度, 其中这些参数可以在宽范围内。用于所述羰基化合物与 HCN 反应的反应时间优选在 30 秒至 15 小时, 更优选 10 分钟至 5 小时和更优选 30 分

钟至 3 小时范围内。

[0022] 在连续方法中,根据步骤 A) 的反应的停留时间优选为 30 秒至 15 小时,更优选 10 分钟至 5 小时和最优选 30 分钟至 3 小时。

[0023] 在根据步骤 A) 的反应后制备的反应混合物与现有技术方法不同,在进行根据步骤 B) 的水解之前不通过蒸馏进行纯化。在此蒸馏是指利用混合物组分的不同沸点分离所述反应混合物。由此可以获得所述方法的显著的效率改进。在根据步骤 A) 的反应的特别设计中,不需要纯化。相反,在根据步骤 A) 的反应之后获得的混合物可以被直接输送到根据步骤 B) 的水解反应中。

[0024] 根据本发明,在步骤 A) 中获得的羧酸腈的水解在包含二氧化锰的催化剂的存在下进行。天然和合成的二氧化锰的化学计量组成,通过将其它价态的锰引入到晶格中,而可以优选在  $\text{MnO}_{1.7}$  至  $\text{MnO}_{2.0}$  范围内。二氧化锰以多种同素异形体形式存在。它们在作为催化剂的行为方面显著不同。在软锰矿 ( $\beta$ -二氧化锰),最稳定的变体中,结晶度表现为最高。在其它变体中结晶度较不显著并且延伸直到无定形产品,该无定形产品尤其包括  $\alpha$  或  $\delta$ - $\text{MnO}_2$ 。通过 X 射线衍射可以归属所述变体。二氧化锰的化学和催化方面特别活性的形式在一些情况下可以被水合并额外含有羟基基团。

[0025] 包含二氧化锰的催化剂可以包含其它化合物或离子。这些尤其包括碱金属和 / 或碱土金属离子,它们在制备过程中被引入到晶格中,或者沉积在所述催化剂的表面上。优选的碱金属离子尤其包括锂、钠和 / 或钾离子。优选的碱土金属离子尤其包括钙和 / 或镁离子。碱金属和 / 或碱土金属的含量可以优选低于 0.6 原子 / 原子锰。碱金属和 / 或碱土金属与锰的原子比例优选为 0.01 : 1 至 0.5 : 1,更优选为 0.05 : 1 至 0.4 : 1。

[0026] 另外,所述包含二氧化锰的催化剂可以包含促进剂,其同样可以被引入到所述晶格中或者被沉积在所述催化剂的表面上。优选的促进剂尤其包括 Ti、Zr、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Zn、Ga、In、Ge、Sn 和 Pt。促进剂的含量优选可以是小于 0.3 原子 / 原子锰。促进剂与锰的原子比例优选为 0.001 : 1 至 0.2 : 1,更优选为 0.005 : 1 至 0.1 : 1。包含二氧化锰的催化剂可以优选包含 0.01 至 10wt%、更优选 0.1 至 5wt% 的促进剂,其中该参数基于作为金属或金属离子测量的重量。

[0027] 另外,为了提高机械稳定性,合适的催化剂可以包含一定比例的  $\text{SiO}_2$  或其它粘结剂,如例如在 EP-A-0 956 898 中详细描述的那样。

[0028] 特别优选的催化剂包含例如:

[0029] 0.0 至 25wt%,尤其是 0.1 至 2wt% 的  $\text{SiO}_2$ ;

[0030] 0.1 至 10wt%,尤其是 2 至 7wt% 的  $\text{K}_2\text{O}$ ;

[0031] 0.0 至 5wt%,尤其是 0.2 至 4wt% 的  $\text{ZrO}_2$  和

[0032] 75 至 99wt%,尤其是 85 至 98wt% 的  $\text{MnO}_2$ 。所述催化剂可以包含如上已经详细描述的其它元素。所述催化剂的组成可以通过半定量 X 射线荧光分析进行测定。

[0033] 优选的包含二氧化锰的催化剂在作为粉末形式测量的 X 射线光谱 (XRD) 中具有至少一个在  $32.0$  至  $42.0^\circ$  范围内的反射。所述 X 射线光谱可以例如用得自 Panalytical 公司的 Xpert pro 仪器获得。在  $32.0$  至  $42.0^\circ$  范围内的这个反射特别优选具有相对于在范围在  $20^\circ$  至  $65^\circ$  范围内的其它强度的最高强度,作为反射的最大值测量。特别优选的催化剂显示出低的结晶度,其中这可以尤其从 X 射线光谱看出。特别优选的催化剂的结构可以

归属于结构编号 44-0141 或 72-1982, 其在 ICDD (国际衍射数据中心) 中给出, 其中特别优选具有根据 44-0141 的结构的催化剂。

[0034] 在所述催化剂的制备中, 所述碱金属和 / 或碱土金属离子和所述促进剂可以例如以盐的形式添加。例如, 特别可以使用上述物质的卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和氢氧化物, 其中优选使用可溶于水的化合物。

[0035] 所述包含二氧化锰的催化剂可以优选包含至少 50wt%, 更优选至少 80wt% 的具有经验式  $MnO_x$  的二氧化锰, 其中  $x$  在 1.7 至 2.0 的范围内。

[0036] 在本发明的特别的方面中, 所述包含二氧化锰的催化剂可以具有的比表面积 (BET) 为 50 至  $1000\text{m}^2/\text{g}$ , 更优选 100 至  $300\text{m}^2/\text{g}$  和最优选 150 至  $250\text{m}^2/\text{g}$ , 其根据测试规程 DIN 66131 测定。

[0037] 取决于反应器类型, 所述催化剂可以例如以粉末或颗粒的形式使用, 其中在许多情况下粒子尺寸可以取决于所用的反应容器。

[0038] 上文所述的包含二氧化锰的催化剂的制备是自身已知的, 并且详细描述于例如 EP-A-0 379 111、EP-A-0 956 898、EP-A-0545697 和 EP-A-0 433 611 中。将要根据本发明使用的包含二氧化锰的催化剂优选可以通过利用高锰酸盐, 例如高锰酸钾, 将  $Mn^{2+}$  盐, 例如  $MnSO_4$  氧化而获得 (参见 Biochem. J., 50 第 43 页 (1951) 和 J. Chem. Soc., 第 2189 页, 1953)。另外, 合适的二氧化锰可通过在水溶液中电解氧化硫酸锰而获得。

[0039] 具有根据 44-0141 的结构的催化剂可例如通过如下方式获得: 将含有 0.71mol  $Mn(II)SO_4$  (在溶液中总共 15wt% 的  $Mn^{2+}$ )、0.043mol  $Zr(IV)(SO_4)_2$ 、0.488mol 浓硫酸和 13.24mol 水的水溶液在  $70^\circ\text{C}$  下迅速添加到 1.09mol  $KMnO_4$  在 64.5mol 水中的溶液中。可以将上清液与形成的沉淀物调温至  $90^\circ\text{C}$  维持 3 小时。然后将沉淀物过滤除去, 用一升水洗涤四次并在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 12 小时。

[0040] 添加到所述包含二氧化锰的催化剂中的反应混合物优选具有的 pH 值为 6.0 至 11.0, 优选 6.5 至 10.0 和最优选 8.5 至 9.5。在本文中, 所述 pH 值被定义为氧鎓离子 ( $H_3O^+$ ) 活度的负的以 10 为底的对数。该参数因此尤其取决于温度, 其中该参数基于反应温度。为了本发明的目的, 在许多情况下, 用电测量仪器 (pH 计) 测定该参数是足够的, 其中在室温下, 而不是在反应温度下进行测定对于许多目的而言是足够的。所述 pH 值可优选在根据步骤 A) 制备所述羟基羧酸腈的过程中就已经调节, 在此优选可使用上述氧化物和氢氧化物。

[0041] 在此应当强调的是, 在许多情况下所述包含二氧化锰的催化剂具有两性性质, 因此, 在所述反应中所述反应混合物的 pH 值受所述催化剂的类型和数量显著影响。表述“添加到所述包含二氧化锰的催化剂中的反应混合物”说明, 在不存在所述催化剂的情况下测量所述 pH 值。所述反应混合物的其它组分包括例如溶剂、水、羧酸腈等。

[0042] 已经令人惊奇地发现, 在锂离子的存在下进行水解导致所述包含二氧化锰的催化剂的寿命特别长。因此, 为进一步改进根据本发明的方法, 可以向所述反应混合物中添加锂化合物, 尤其是水溶性锂盐, 例如  $LiCl$ 、 $LiBr$ 、 $Li_2SO_4$ 、 $LiOH$  和 / 或  $Li_2O$ 。锂化合物的浓度优选为 0.001 至 5wt%, 更优选 0.01wt% 至 1wt%。所述添加可以在水解反应过程中或者在水解反应之前进行。

[0043] 所述羧酸腈水解成所述羧酸酰胺优选在氧化剂存在下进行。合适的氧化剂在本领域中是公知的。这些氧化剂尤其包括含氧气体; 过氧化物, 例如过氧化氢 ( $H_2O_2$ ), 过氧化

钠、过氧化钾、过氧化镁、过氧化钙、过氧化钡、过氧化苯甲酰和过氧化二乙酰；过酸或过酸的盐，例如过甲酸、过乙酸、过硫酸钠、过硫酸铵和过硫酸钾；以及含氧酸或含盐酸的盐，例如高碘酸、高碘酸钾、高碘酸钠、高氯酸、高氯酸钾、高氯酸钠、氯酸钾、氯酸钠、溴酸钾、碘酸钠、碘酸、次氯酸钠、高锰酸盐，例如高锰酸钾、高锰酸钠和高锰酸锂，以及铬酸的盐，例如铬酸钾、铬酸钠和铬酸铵。

[0044] 所用的氧化剂的量可以在宽范围内，其中反应物和产物不应被该氧化剂氧化。这些物质的氧化敏感性因此可能限制了所述氧化剂的应用。下限由待实现的所述催化剂的使用寿命方面的改进得出。氧化剂与羧酸腈的摩尔比例优选为 0.001 : 1 至 2 : 1，更优选 0.01 : 1 至 1.5 : 1。

[0045] 这些氧化剂可以例如作为溶液和 / 或作为气体添加到所述反应混合物中。作为氧化剂更优选使用包含氧的气体。在这种情况下，所述气体可以包含分子氧 (O<sub>2</sub>) 或臭氧 (O<sub>3</sub>)。另外，用作氧化剂的气体可以包含其它气体，尤其是惰性气体，例如氮气或稀有气体。在特别的方面中，所述气体可以优选包含 50 至 98 体积%的惰性气体和 2 至 50 体积%的分子氧 (O<sub>2</sub>)。优选的气体特别包括空气。另外，还可以使用含有小于 20 体积%，特别是小于 10 体积%的分子氧的气体，在此这些气体通常含有至少 1 体积%，优选至少 2 体积%的氧。

[0046] 导引通过所述反应混合物的包含氧的气体的量，基于 1kg 的包含二氧化锰的催化剂计，可以优选在 1 至 5000 升 / 小时范围内，特别优选在 10 至 1000 升 / 小时范围内。

[0047] 水解所述羧酸腈所需要的水在许多情况下可以作为溶剂使用。水与羧酸腈的摩尔比例优选至少为 1，水与羧酸腈的摩尔比例更优选在 0.5 : 1-25 : 1 范围内，并且更优选在 1 : 1-10 : 1 范围内。

[0048] 用于所述水解的水可以具有高纯度。然而，这种性质不是必需的。因此除了新鲜水，还可以使用工业用水或工艺水，其包含或多或少高数量的杂质。因此，还可以使用再循环的水用于所述水解。

[0049] 另外，其它组分也可存在于用于水解所述羧酸腈的反应混合物中。这些尤其包括羰基化合物，例如醛和酮，尤其是已经用于制备优选用作所述羧酸腈的氰醇的那些。例如丙酮和 / 或乙醛可存在于所述反应混合物中。这描述在例如 US 4018829-A 中。所添加的醛和 / 或酮的纯度通常不特别关键。因此这些物质可以包含杂质，尤其是醇，例如甲醇、水和 / 或  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯 (HIBSM)。羰基化合物，尤其是丙酮和 / 或乙醛的量，在所述反应混合物中可以在宽范围内使用。所述羰基化合物的用量优选为每摩尔羧酸腈为 0.1-6mol，优选 0.1-2mol。在本发明的特别的变体中，这种羰基化合物可以完全在步骤 A) 中添加，使得过量被再循环。

[0050] 进行水解反应所处的温度通常可以在 10-150°C 范围内，优选在 20-100°C 范围内和更优选在 30-80°C 范围内。

[0051] 取决于反应温度，所述水解反应可以在负压或超压下进行。优选在 0.1-10 巴，更优选 0.5 至 5 巴的压力范围内进行该反应。

[0052] 所述水解反应的反应时间尤其取决于所用的羧酸腈、所述催化剂的活性和所述反应温度，其中这些参数可以在宽范围内。所述水解反应的反应时间优选在 30 秒至 15 小时范围内，更优选 15 分钟至 10 小时和最优选 60 分钟至 5 小时。

[0053] 在连续方法中，停留时间优选为 30 秒至 15 小时，更优选 15 分钟至 10 小时和最优

选 60 分钟至 5 小时。

[0054] 催化剂的羧酸腈加载量可以在宽范围内。优选使用 0.01 至 2.0g, 更优选 0.05 至 1.0g 和最优选 0.1 至 0.4g 羧酸腈 / 克催化剂 / 小时。

[0055] 根据步骤 B) 的反应可以例如在固定床反应器中或者在悬浮反应器中进行。如果将气体用作氧化剂, 可以特别使用所谓的滴流床反应器, 该反应器能够使得气体、固体和液体良好接触。在滴流床反应器中, 所述催化剂以固定床形式布置。在这种情况下, 所述滴流床反应器可以顺流或逆流运行方式操作。

[0056] 在步骤 B) 之后获得的反应混合物通常除了所希望的羧酸酰胺外, 还包含其它组分, 尤其是未转化的羧酸腈或氢氰酸, 以及过量使用的羰基化合物, 尤其是丙酮和 / 或乙醛, 以及过量使用的水。

[0057] 因此, 通常分离所述反应混合物, 以使得能够将已经使用的反应物重新反应。在本发明的变体中, 在步骤 B) 后获得的反应混合物可以通过两阶段蒸馏进行纯化。

[0058] 在步骤 B) 之后获得的反应混合物通常仍包含一定比例的羟基羧酸腈。所述羟基羧酸腈的沸点比水的沸点高。与此相关的问题可以通过将所述羟基羧酸腈分解成羰基化合物和氢氰酸而容易地解决。这种分解可以例如通过碱的存在而被催化, 所述碱优选阴离子交换剂, 其例如在所述蒸馏器的塔底中提供。

[0059] 在该优选实施方案的第一变体中, 可以在第一蒸馏步骤 a) 中将所获得的羧酸酰胺与包含水、羰基化合物和羟基羧酸腈和 / 或氢氰酸的混合物分离。在此, 可以将所述羟基羧酸腈优选解离成羰基化合物和氢氰酸。可以将如此获得的混合物在第二蒸馏步骤 b) 中纯化, 在此可以通过所述第二蒸馏器的塔顶取出所述羰基化合物和所述氢氰酸, 以及通过所述第二蒸馏器的塔底取水。

[0060] 用于将根据步骤 B) 获得的反应混合物分离成羧酸酰胺和包含水、羰基化合物和羟基羧酸腈和 / 或氢氰酸的混合物的第一蒸馏步骤 a) 优选可在 110 至 260°C 范围内的温度下, 更优选在 140 至 230°C 范围内的温度下进行。在此, 压力优选为 0.002 至 1 巴, 更优选为 10 至 500 毫巴。在此所述的蒸馏温度尤其基于塔底温度。

[0061] 在根据步骤 b) 将水与羰基化合物和氢氰酸分离所处的温度通常可以为 50 至 150°C, 优选 70 至 120°C, 和更优选 90 至 110°C。所述第二蒸馏步骤 b) 可以优选在 0.2 至 5 巴, 更优选 0.7 至 1.5 巴的压力范围内进行。

[0062] 在特别优选的实施方案中, 从在步骤 B) 后获得的反应混合物中, 在第一蒸馏步骤 a') 中首先将所述羰基化合物和氢氰酸经由塔顶分离。在这种情况下, 将羟基羧酸腈首先分离成羰基化合物和氢氰酸, 并且以此方式, 同样经由塔顶将其从所述混合物中除去。以这种方式获得的氢氰酸和羰基化合物可用于根据步骤 A) 制备羟基羧酸腈。由塔底获得的混合物包含水和羧酸酰胺。将该混合物在第二步骤 b') 中分离, 其中所述羧酸酰胺可有利地在多阶段蒸发浓缩中与水分离, 所述多阶段蒸发浓缩也被称为多阶段蒸发。在这种情况下, 由一次能量产生的蒸汽的量在第二阶段中, 在较低压力水平下被用作液相的加热介质。该原理可以在多个阶段中继续以节约能量。有利地, 多阶段蒸发浓缩包含 2 至 4 个这样的分离阶段。多阶段蒸发浓缩的原理尤其在如下文献中被更详细地描述: H. G. Hirschberg, Handbuch der Verfahrenstechnik und des Anlagenbau [工艺技术和装置构造手册], Springer 1999, 在此为了公开的目的参考该文献。这种设计令人惊奇地使得可以特别能量有效地纯化在步

骤 B) 中获得的反应混合物。所获得的水可用于根据步骤 B) 进行水解。

[0063] 用于将根据步骤 B) 获得的反应混合物分离成羧酸酰胺和水以及包含羰基化合物和氢氰酸的混合物的第一蒸馏步骤 a') 优选可以在 50 至 170°C, 更优选 90 至 120°C 的温度下进行。在该步骤 a') 中压力优选为 0.4 至 5 巴, 更优选 0.7 至 2 巴。在此所述的蒸馏温度尤其涉及塔底温度。

[0064] 在根据步骤 b') 分离水和羧酸酰胺所处的温度通常可以在 90 至 260°C 范围内, 优选在 100 至 180°C 范围内。所述第二蒸馏步骤 b') 可以优选在 10 毫巴至 20 巴, 更优选 100 毫巴至 10 巴压力范围内进行。高的压力值尤其适用于多阶段蒸发浓缩的第一阶段。

[0065] 关于所述设备的使用寿命和所述催化剂的寿命的令人惊奇的优点可以尤其通过如下方式实现: 将包含步骤 A) 中使用的羰基化合物的组合物经由回流导引入用于分离水和氢氰酸的蒸馏器中, 其中在所述回流中导引入的组合物具有比通过所述蒸馏器的塔顶取出的组合物更低比例的 HCN。在所述回流中被导引入的组合物中的 HCN 的重量比例为基于重量计的存在于通过所述蒸馏器的塔顶取出的组合物中的 HCN 的量的优选至多 60%, 更优选至多 40% 和最优选至多 10%。在所述蒸馏器的回流中被导引入的组合物更优选基本上不包含 HCN。就此应当强调的是, 可能由分离出的羰基化合物和氢氰酸形成羟基羧酸腈, 其中这同样不应循环回到所述蒸馏器中。因此, 上述关于返回到所述蒸馏器中的 HCN 量的数据是指游离的 HCN 和以羟基羧酸腈形式结合的 HCN 的量的总和。结合的 HCN 的量可以通过将所述羟基羧酸腈分解而测定。因此, 在所述蒸馏器的回流中导引入的组合物也基本上不包含羟基羧酸腈。

[0066] 在本发明优选的变体中, 在将水和氢氰酸分离的过程中分离出的羰基化合物用于根据步骤 A) 制备羟基羧酸腈。因此相应的蒸馏步骤的塔顶产物优选用于制备在步骤 B) 中使用的羟基羧酸腈。因此, 所获得的水可用于根据步骤 B 水解所述羟基羧酸腈。

[0067] 在所述催化剂的寿命方面的进一步改进尤其可通过使用尤其在分离水和氢氰酸方面具有高分离效率的塔实现。因此, 为此优选使用具有两个或更多个分离级的蒸馏塔。在本发明中, 在塔盘塔中的塔盘数目或者在具有结构化填料的塔 (Packungskolonne) 或者具有无规填料 (**Füllkörpern**) 的塔的情况下的理论分离级数被称为分离级数。

[0068] 具有塔盘的多级蒸馏塔的例子包含如下的那些: 泡罩塔盘、筛板塔盘、槽形泡罩塔盘、浮阀塔盘、槽形塔盘、槽形筛板塔盘、泡罩筛板塔盘、喷射塔盘、离心式塔盘; 对于具有无规填料的多级蒸馏塔包含如下那些: 拉西 (Raschig) 环、勒辛 (Lessing) 环、鲍尔 (Pall) 环、贝尔 (Berl) 鞍形填料、英塔洛克斯 (Intalox) 槽鞍形填料; 和对于具有结构化填料的多级蒸馏塔包含如下那些: Mellapak (Sulzer)、Rombopak (Kühni)、Montz-Pak (Montz) 型和具有催化剂贮器的结构化的填料, 例如 Kata-Pak。

[0069] 同样可以使用具有塔盘区域、无规填料区域或结构化填料区域的组合的蒸馏塔。

[0070] 通过具有高分离效率的蒸馏塔以及具有低氢氰酸含量的回流的使用可以将在用于水解的水相中的 HCN 的比例保持非常低。优选为水解而将水相循环, 所述水相仅包含极低比例的氢氰酸, 其中尤其可能实现基于所循环的水相计的低于 1wt%, 更优选低于 0.5wt% 和更优选低于 0.1wt% 的氢氰酸的值。

[0071] 令人惊奇的优点尤其可以通过如下方式实现: 选择添加到用于分离水和氢氰酸的蒸馏步骤中的羰基化合物的量, 使得其足以制备在步骤 A) 中预计量的羟基羧酸腈。因此,

对于 HCN 转化所需的羰基化合物优选完全被添加到所述蒸馏器的回流中,所述蒸馏器用于蒸馏包含水、HCN 和在步骤 A) 中使用的羰基化合物的混合物。根据该设计,这可以在第一或第二蒸馏中进行。

[0072] 另外,包含纯化的羧酸酰胺的反应混合物可以通过离子交换柱被纯化以除去其它组分。

[0073] 为此,尤其可以使用阳离子交换剂和阴离子交换剂。适合用于此目的的离子交换剂自身是已知的。例如可以通过磺化苯乙烯-二乙烯基苯共聚物获得合适的阳离子交换剂。碱性阴离子交换剂包含共价键合于苯乙烯-二乙烯基苯共聚物上的季铵基团。

[0074]  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺的纯化特别更详细描述于 EP-A-0686623 中。

[0075] 本发明的水解反应可以特别在制备(甲基)丙烯酸类单体的方法中用作中间步骤。术语“(甲基)丙烯酸类单体”包括甲基丙烯酸类单体和丙烯酸类单体以及二者的混合物。术语“(甲基)丙烯酸类单体”尤其包括(甲基)丙烯酸,特别是丙烯酸和甲基丙烯酸(2-甲基丙烯酸)和这些酸的酯,也被称为(甲基)丙烯酸酯。因此,本发明还提供制备(甲基)丙烯酸烷基酯的方法,尤其是甲基丙烯酸甲酯的方法,其具有根据本发明方法的水解步骤。可具有氰醇的水解步骤用于制备(甲基)丙烯酸和/或(甲基)丙烯酸烷基酯的方法特别描述于 EP-A-0 406 676、EP-A-0 407 811、EP-A-0 686 623 和 EP-A-0 941 984 中。

[0076] 在特别优选的实施方案中,可以从羰基化合物、氢氰酸和醇以简单和廉价的方式通过包括如下步骤的方法获得(甲基)丙烯酸烷基酯:

[0077] A) 通过将至少一种羰基化合物与氢氰酸进行反应形成至少一种氰醇;

[0078] B) 将所述一种或多种氰醇水解而形成至少一种  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺;

[0079] C) 醇解所述一种或多种  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺,其中获得至少一种  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯;

[0080] D) 使所述一种或多种  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯与(甲基)丙烯酸进行酯交换,其中形成至少一种(甲基)丙烯酸烷基酯和至少一种  $\alpha$ -羟基羧酸;

[0081] E) 使所述一种或多种  $\alpha$ -羟基羧酸脱水,其中形成(甲基)丙烯酸。

[0082] 步骤 A) 和 B) 已经在上文中详细解释。在下一步骤 C) 中,可以将由此获得的  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺转化成  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯。这可以例如通过使用甲酸烷基酯完成。特别合适的是甲酸甲酯,或甲醇和一氧化碳的混合物,其中该反应例如描述于 EP-A-0407811 中。

[0083] 优选通过使所述  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺通过醇解与优选包含 1-10 个碳原子,更优选 1 至 5 个碳原子的醇进行反应。优选的醇尤其包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇(尤其是正丁醇和 2-甲基-1-丙醇)、戊醇、己醇、庚醇、2-乙基己醇、辛醇、壬醇和癸醇。所用的醇更优选是甲醇和/或乙醇,其中非常特别优选甲醇。羧酸酰胺与醇反应以获得羧酸酯是公知的。

[0084]  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺与醇的摩尔比例,例如  $\alpha$ -羟基异丁酰胺与甲醇的摩尔比例自身不是关键的,其中这优选在 3 : 1 至 1 : 20 范围内。该比例非常特别适合地在 2 : 1 至 1 : 15 范围内,并且更优选在 1 : 1 至 1 : 10 范围内。

[0085] 反应温度同样可以在宽范围内,其中反应速度通常随着温度升高而增加。温度上限通常得自所用的醇的沸点。反应温度优选在 40-300°C,更优选 160-240°C 范围内。所述反应取决于反应温度可以在负压或超压下进行。该反应优选在 0.5-200 巴的压力范围内,特别适合在 1 至 100 巴的范围内和更优选 5 至 30 巴的范围内进行。

[0086] 在特别的实施方案中,在  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺和醇之间的反应可以在压力反应器中进行。这原则上被理解是指允许在反应过程中保持超压的反应空间。在本文中,超压指大于大气压的压力,即特别是大于 1 巴的压力。所述压力可以优选在大于 1 巴至小于或等于 100 巴的范围内。因此,在  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺的反应 / 醇解过程中以及在从产物混合物中分离出 / 除去氨的过程中,压力都可以大于大气压或者大于 1 巴。因此,在反应中形成的氨可以在大于 1 巴的压力下从所述混合物中蒸馏除去,其中可以完全放弃使用辅助措施,例如汽提气来蒸馏除去所述氨。

[0087] 所述产物混合物不仅可以在氨方面被贫化,而且可以在未转化的醇方面被贫化。正好对于使用甲醇用于醇解的情况,得到的产物混合物尤其包含原则上非常难于彼此分离的组分氨和甲醇。在最简单的情况下,为了将所述产物混合物贫化氨和醇,将所述两种组分直接作为物质混合物从所述产物混合物中除去。所述两种物质然后经历分离操作,例如精馏。另外,这两种组分醇(甲醇)和氨可以在一个工序中与所述产物混合物分离,并且在此同时还将这两种组分氨和醇(甲醇)彼此分离。

[0088] 所述反应步骤和氨 / 醇从所述产物混合物中的除去可以在空间上彼此分开地并且在不同单元中进行。为此目的,可以例如提供一个或多个压力反应器以及可以将它们与压力蒸馏塔连接。这涉及一个或多个反应器,它们在所述塔的外部在分离的区域中布置。

[0089] 可以优选采用制备  $\alpha$ -羟基羧酸酯的连续方法,在该方法中作为反应物将  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺与醇在催化剂的存在下反应以获得产物混合物,该产物混合物包含  $\alpha$ -羟基羧酸酯、氨、未转化的  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺和醇以及催化剂,其中:

[0090] a') 将包含作为反应物的  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺、醇和催化剂的反应物料流进料到压力反应器中;

[0091] b') 在所述压力反应器中,在大于 1 巴至 100 巴的压力下,使所述反应物料流彼此反应;

[0092] c') 将得自步骤 b') 的产物混合物从所述压力反应器排出,该产物混合物包含  $\alpha$ -羟基羧酸酯、未转化的  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺和催化剂;和

[0093] d') 将产物混合物贫化醇和氨,其中在恒定保持大于 1 巴的压力下蒸馏除去氨。

[0094] 在此,特别合适的方法变体可以设计为:

[0095] b1) 在压力反应器中在压力为 5 巴至 70 巴下使所述反应物彼此反应;

[0096] b2) 将得自步骤 b1) 的产物混合物卸压至压力低于所述压力反应器中的压力并高于 1 巴;

[0097] c1) 将得自步骤 b2) 的经卸压的产物混合物进料到蒸馏塔中;

[0098] c2) 在所述蒸馏塔中,经由塔顶蒸馏除去氨和醇,其中在所述蒸馏塔中的压力保持在大于 1 巴至小于或等于 10 巴的范围内;和

[0099] d1) 将得自步骤 c2) 的已经贫化氨和醇的产物混合物从所述塔中排出,所述产物混合物包含  $\alpha$ -羟基羧酸酯、未转化的  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺和催化剂。

[0100] 在该优选的方法变体中,所述反应物的反应以及氨 / 醇的分离除去在两个不同的空间上彼此分开的单元中进行。换句话说,反应器 / 反应空间和用于从所述产物混合物分离除去氨 / 醇的分离单元彼此分开。这具有的优点是,对于反应物的反应 / 转化和随后的氨 / 醇的分离除去来说,可以使用不同的压力范围。通过将所述方法分成在比压力塔中的

分离步骤中的压力更高的压力下的压力反应器中的反应步骤,其中这两个步骤都在超压,即大于 1 巴下进行,令人惊奇地使得所述分离作用被再次显著改进,并且分离除去所述氨/醇混合物的效率被增加。

[0101] 所述的品质特征还可以通过采用在所述分离塔(压力蒸馏塔)的塔底中的产物混合物一次或多次重复在所述压力反应器中的反应而进一步改进,所述产物混合物已经被贫化了氨和醇,其中所述反应步骤被转移到串联连接的多个压力反应器上。

[0102] 就这一方面,非常特别优选如下方法变体,其特征在于

[0103] e) 将在步骤 d1) 中排出的产物混合物压缩至 5 至 70 巴范围内的压力;

[0104] f) 将以根据步骤 e) 的方式压缩的混合物为进行反应而进料到另一个压力反应器中,并让其重新反应;和

[0105] g) 根据上述列举重复步骤 b2)、c1)、c2) 和 d1)。

[0106] 因此,特别感兴趣的是将贫化了氨和醇的混合物从所述第一蒸馏塔的塔底上方的塔盘取出,压缩至大于所述蒸馏塔中的压力,并然后进料到第二压力反应器中,由此处在升高的压力和温度作用下并在获得二次反应的产物混合物下重新反应之后,将其再次卸压至小于在第二压力反应器中的压力并大于 1 巴的压力,和然后在实施进料到所述第二压力反应器中的塔盘下方,但在所述第一蒸馏塔的塔底上方,再循环到所述第一蒸馏塔中,在此处氨和醇重新经由塔顶被蒸馏除去而获得被二次贫化了氨和醇的混合物。

[0107] 该方法步骤可以任意被重复,例如三至四次重复是特别有利的。在这一方面,优选如下方法,其特征在于,在所述压力反应器中的反应、经反应的混合物的卸压、向所述第一蒸馏塔中的进料、在所述第一蒸馏塔中氨和醇的贫化、经贫化的混合物的取出、经贫化的混合物的压缩和将其进料到另一个压力反应器中,被多次重复,其中取决于串联连接的压力反应器的数目  $n$ ,在所述压力蒸馏塔的塔底处获得  $n$  次贫化了氨和醇的产物混合物。在本文中, $n$  可以是大于 0 的正整数。 $n$  优选在 2 至 10 范围内。

[0108] 合适的方法变体设计,多次重复如上所提及和定义的步骤 e) 至 g)。

[0109] 非常特定的方法变体包括,所述反应和贫化在采用四个串联连接的压力反应器的情况下进行四次而获得四次贫化了氨和醇的产物混合物。该方法变体因此特征在于步骤 e) 至 g) 还至少重复两次,从而所述反应总共在串联连接的至少四个压力反应器中进行。

[0110] 对于所给出的方法变体,在塔和反应器中的不同的温度范围已经被证实是特别合适的。

[0111] 例如,所述压力蒸馏塔可以通常并优选具有约 50°C 至约 160°C 的温度。确切的温度通常由沸腾体系作为存在的压力条件的函数而确定。

[0112] 在所述反应器中的温度优选为约 120-240°C。再次非常特别适合的是,温度从一个反应器到另一个反应器降低,例如步幅范围为 3-15°C,优选 4-10°C 和非常特别合适地以 5°C 的步幅。由此有利地影响所述反应的选择性。

[0113] 增加所述选择性的另外的手段还可以在于,从一个反应器到另一个反应器降低反应器体积。采用在增加的转化率下降低的反应器体积,同样获得了改进的选择性。

[0114] 如上所述,有利的是,从所述压力蒸馏塔中在该塔的某些位置处取出待被取出的产物混合物。在此,为了定向,作为位置的相对说明,使用取出位置距离所述塔的塔底的距离。特别合适地,在本发明的范围中如下进行:在每个重新反应之后根据步骤 c1) 将经卸

压的产物混合物基于预先的步骤 c1) 的进料的进料位置更接近于所述蒸馏塔的塔底地进料到压力反应器中。

[0115] 除了所述变体以外,该变体中在两个空间上彼此分开的但相连的单元中通过除去在此尤其形成的氨而实施所述  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺与所述醇的反应,还可以优选在另外的方法变体中在唯一的单元中进行所述反应步骤和所述除去步骤。在这种情况下,压力反应器和压力蒸馏塔在唯一的单元中实现,好像重合。

[0116] 在上述本发明的变体中,优选在用作反应器的反应性蒸馏塔中所保持的压力范围可在宽范围内变化。本发明的优选实施方案在此包括在反应性蒸馏塔中,在 5 巴至 40 巴的压力下,同时进行步骤 a) 至 c)。特别合适的方法是如下方法,该方法的特征在于在反应性蒸馏塔中,在 10 巴至 30 巴的压力下同时进行步骤 a) 至 c)。

[0117] 在所述方法的优选变体中,所述反应物的反应是在被设计为压力塔的反应性蒸馏塔中进行的,并且所形成的氨在所述反应过程中经由所述塔的塔顶连续地蒸馏除去。这实现了令人惊奇的效果,即氨可以最简单的方式分离除去而没有减压,并且可以高的纯度回收。特别感兴趣的另一个变体是如下方法,其中经由所述塔的塔顶在压力下蒸馏除去氨和经由塔底或经由侧料流从所述塔中除去醇。由于所述反应性蒸馏塔的适当设计的分离作用,这样实现了氨和醇的直接分离。

[0118] 对于本发明,在一个变体中,可以使用任何多级耐压反应性蒸馏塔,其优选具有两个或更多个分离级。这样的反应性蒸馏器关于步骤 D) 被详细说明,其中这些也可以用于所述羧酸酰胺与醇的反应。

[0119] 贫化了氨的产物混合物尤其含有力求的  $\alpha$ -羟基羧酸酯。为了进一步分离和纯化所述酯,在合适的方法变体中可以经由所述反应性蒸馏塔的塔底取出所述贫化了氨的产物混合物,并将其进料到另外的第二蒸馏塔中,在这里所述醇经由所述塔的塔顶蒸馏除去而获得贫化了氨和醇二者的混合物,并优选再循环回到反应器中。

[0120] 为了进一步从所述贫化了氨和醇的混合物中分离和获得所述  $\alpha$ -羟基羧酸酯,优选如下方法,其中将所述贫化了氨和醇的混合物经由所述另外的蒸馏塔的塔底排出,并仍进料到另外的蒸馏塔中,在该蒸馏塔中,所述  $\alpha$ -羟基羧酸酯经由塔顶蒸馏除去,并将如此获得的贫化了氨、醇和  $\alpha$ -羟基羧酸酯的混合物,任选在另外的纯化步骤后,再循环回到所述反应器中。经由所述塔的塔顶获得的  $\alpha$ -羟基羧酸酯产物是高纯的,并且可以例如极其有利地进料到另外的反应步骤中以获得(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0121] 如所描绘的,所述蒸馏设备优选具有至少一个被称为反应器的区域,在该区域中提供至少一种催化剂。该反应器可以如所述那样,优选在所述蒸馏塔内。

[0122] 对于本发明,可能有利的是,至多 10wt%,优选至多 5wt% 和更优选至多 1wt% 的存在于所述反应相中的醇经由气相从所述反应体系中除去。通过该手段所述反应可以特别廉价地进行。

[0123] 该反应可以例如通过碱性催化剂加速。这些包括均相催化剂和非均相催化剂。

[0124] 所述均相催化剂包括碱金属醇化物和如下金属的有机金属化合物:钛、锡和铝。优选使用钛的醇化物或锡的醇化物,例如四异丙基氧化钛或四丁基氧化锡。所述非均相催化剂包括例如氧化镁、氧化钙和如上所述的碱性离子交换剂。

[0125] 对于实施根据本发明的方法非常特别感兴趣的是,作为催化剂的是耐水的镧系元

素化合物。使用这种类型的均相催化剂导致令人惊奇地有利结果。表述“耐水的”是指所述催化剂在水的存在下保持其催化能力。因此本发明的反应可以在最高至 2wt% 的水的存在下进行而所述催化剂的催化能力没有由此被显著破坏。就此,表述“显著地”是指所述反应速度和 / 或选择性基于在不存在水的条件下所进行的反应降低至多 50%。

[0126] 镧系元素化合物指 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 / 或 Lu 的化合物。优选使用包含镧的镧系元素化合物。所述镧系元素化合物优选具有在水中在 25℃ 下至少 1g/l, 优选至少 10g/l 的溶解度。优选的镧系元素化合物是优选以氧化态为 3 存在的盐。特别优选的耐水的镧系元素化合物是  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  和 / 或  $\text{LaCl}_3$ 。这些化合物可以作为盐添加到所述反应混合物中或者原位形成。

[0127] 特别的方法变体包括使用作为催化剂的可溶性金属复合物,其包含钛和 / 或锡和所述  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺。

[0128] 本发明方法的另一个特别的变体设计,使用作为催化剂的金属三氟甲磺酸盐。在这种情况下,优选使用其中金属选自周期表第 1、2、3、4、11、12、13 和 14 族的元素的金属三氟甲磺酸盐。其中,优选使用那些其中金属对应于一种或多种镧系元素的金属三氟甲磺酸盐。

[0129] 除了均相催化的优选变体外,采用非均相催化剂的方法在一些情况下也是合适的。可成功应用的非均相催化剂尤其包括氧化镁、氧化钙和碱性离子交换剂等。例如,可能优选其中所述催化剂是不溶性金属氧化物的方法,所述不溶性金属氧化物包含至少一种选自 Sb、Sc、V、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Tc、Re、Fe、Co、Ni、Cu、Al、Si、Sn、Pb 和 Bi 的元素。作为其替代方案,可以优选其中所用的催化剂是不溶性金属的方法,所述不溶性金属选自 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Fe、Co、Ni、Cu、Ga、In、Bi 和 Te。

[0130] 典型地,将所形成的氨从所述反应系统中导引出,其中在许多情况下所述反应在沸点下进行。

[0131] 在醇解中释放的氨可以容易地再循环回至整个方法中。例如,氨可以与甲醇反应以生成氢氰酸。这详细描述于例如 EP-A-0941984 中。另外,所述氢氰酸可以根据 BMA 或 Andrussow 方法从氨和甲烷获得,其中这些方法描述于在 CD-ROM 上的 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 5 版, 词目 “Inorganic Cyano Compounds” 中。

[0132] 根据步骤 C) 的所述  $\alpha$ -羟基羧酸酰胺的醇解的优选设计描述在 w02007/131829 中,该专利于 2007 年 3 月 28 日在欧洲专利局提交,申请号为 PCT/EP2007/052951,其中为了公开的目的,在该专利中描述的羟基羧酸酰胺与醇进行的反应的实施方案被结合入本申请中。

[0133] 在下一步骤 D) 中,所述  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯与 (甲基)丙烯酸反应,其中获得 (甲基)丙烯酸烷基酯和  $\alpha$ -羟基羧酸。

[0134] 在本发明的另一方面中,可以使  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯与 (甲基)丙烯酸反应。可用于此目的的 (甲基)丙烯酸本身是已知的并且可以商业获得。除了丙烯酸和甲基丙烯酸 (2-甲基丙烯酸) 外,这些特别包括包含取代基的衍生物。合适的取代基特别包括卤素,例如氯、氟和溴,和烷基基团,该烷基基团可以包含优选 1 至 10 个,更优选 1 至 4 个碳原子。这些尤其包括  $\beta$ -甲基丙烯酸 (丁烯酸)、 $\alpha$ ,  $\beta$ -二甲基丙烯酸、 $\beta$ -乙基丙烯酸和  $\beta$ ,  $\beta$ -二甲基丙烯酸。优选丙烯酸和甲基丙烯酸 (2-甲基丙烯酸),其中特别优选甲基丙烯酸。

[0135] 用于此目的的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯本身是已知的,其中该酯的醇残基优选包含 1 至 20 个碳原子,特别是 1 至 10 个碳原子和更优选 1 至 5 个碳原子。优选的醇残基特别衍生自甲醇、乙醇、丙醇、丁醇(特别是正丁醇和 2-甲基-1-丙醇)、戊醇、己醇和 2-乙基己醇,其中特别优选甲醇和乙醇。

[0136] 用于所述酯交换的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯的酸基团优选衍生自可通过将所述  $\alpha$ -羟基羧酸脱水而获得的(甲基)丙烯酸。例如,如果使用甲基丙烯酸,则使用  $\alpha$ -羟基异丁酸酯。例如,如果使用丙烯酸,则优选使用  $\alpha$ -羟基异丙酸。

[0137] 所优选使用的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯是  $\alpha$ -羟基丙酸甲酯、 $\alpha$ -羟基丙酸乙酯、 $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯和  $\alpha$ -羟基异丁酸乙酯。

[0138] 除了所述反应物外,所述反应混合物可以包含其它组分,例如溶剂、催化剂、阻聚剂和水。

[0139] 羟基羧酸烷基酯与(甲基)丙烯酸的反应可以通过至少一种酸或至少一种碱催化。在此既可以使用均相催化剂,又可以使用非均相催化剂。特别合适作为酸性催化剂的尤其是无机酸,例如硫酸或盐酸,和有机酸,例如磺酸,特别是对甲苯磺酸,和酸性阳离子交换剂。

[0140] 特别合适的阳离子交换树脂特别包括含有磺酸基的苯乙烯-二乙烯基苯聚合物。特别合适的阳离子交换树脂可以商标名 **Amberlyst®** 商购得自 Rohm & Haas,和以商标名 **Lewatit®** 得自 Lanxess。

[0141] 催化剂的浓度优选为基于所使用的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯和所使用的(甲基)丙烯酸的总和计的 1 至 30wt%,更优选 5 至 15wt%。

[0142] 可优选使用的阻聚剂尤其包括吩噻嗪、叔丁基儿茶酚、氢醌单甲基醚、氢醌、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基(TEMPOL)或者它们的混合物;其中这些抑制剂的有效性在一些情况下可以通过使用氧而被改进。所述阻聚剂可以基于所使用的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯和所使用的(甲基)丙烯酸的总和计的 0.001 至 2.0wt%,更优选 0.01 至 0.2wt% 的浓度使用。

[0143] 所述反应优选在 50°C 至 200°C,更优选 70°C 至 130°C,特别是 80°C 至 120°C 和最优选 90°C 至 110°C 的温度下进行。

[0144] 取决于反应温度,所述反应可以在负压或超压下进行。该反应优选在 0.02-5 巴,特别是 0.2 至 3 巴和更优选 0.3 至 0.5 巴的压力范围内进行。

[0145] (甲基)丙烯酸与所述  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯的摩尔比例优选在 4 : 1-1 : 4 范围内,特别是 3 : 1 至 1 : 3,和更优选在 2 : 1-1 : 2 范围内。

[0146] 所述选择性优选为至少 90%,更优选 98%。所述选择性被定义为形成的(甲基)丙烯酸烷基酯和  $\alpha$ -羟基羧酸的物质质量总和基于已转化的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯和(甲基)丙烯酸的物质质量总和的比例。

[0147] 在本发明的特别的方面中,所述酯交换可以在水的存在下进行。所述水的含量优选为基于所用的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯重量计的 0.1-50wt%,更优选 0.5-20wt% 和最优选 1-10wt% 范围内。

[0148] 令人惊奇地,通过少量水的加入,所述反应的选择性可以得到提高。尽管加入水,甲醇的形成在此可以被保持令人惊奇地低。在水浓度为基于所用的  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯重

量计的 10 至 15wt% 的情况下,在 120℃ 的反应温度和 5 至 180 分钟的反应时间或停留时间下,优选形成低于 5wt% 的甲醇。

[0149] 所述酯交换可以分批或连续进行,其中优选连续方法。在所述酯交换中,可以优选将所述产物从所述反应物中分离除去,以移动所述反应的平衡。

[0150] 所述酯交换的反应时间取决于所用的摩尔质量和取决于反应温度,其中这些参数可以在宽范围内。所述  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯与(甲基)丙烯酸的酯交换的反应时间优选在 30 秒至 15 小时范围内,更优选 5 分钟至 5 小时,和最优选 15 分钟至 3 小时。

[0151] 在连续方法中,所述停留时间优选为 30 秒至 15 小时,更优选 5 分钟至 5 小时,和最优选 15 分钟至 3 小时。

[0152] 在从  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯制备甲基丙烯酸甲酯中,所述温度优选为 60 至 130℃,更优选 80 至 120℃ 和最优选 90 至 110℃。所述压力优选为 50 至 1000 毫巴,更优选 300 至 800 毫巴。甲基丙烯酸与  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯的摩尔比例优选为 2 : 1-1 : 2,特别是 1.5 : 1-1 : 1.5。

[0153] 在特别优选的实施方案中,所述酯交换可以在蒸馏器中进行。在这种情况下,可以在所述蒸馏器的任何区域中添加所述催化剂。例如,所述催化剂可以在所述塔底的区域中或者在所述塔的区域中提供。然而在此,应当使所述反应物与所述催化剂接触。另外,可以在所述蒸馏器的单独区域中提供催化剂,在此该区域与所述蒸馏器的其它区域,例如所述塔底和 / 或所述塔的区域连接。所述催化剂区域的这种单独布置是优选的。

[0154] 该优选的实施方案令人惊奇地成功增加了所述反应的选择性。在本文中,应当强调所述反应的压力可以独立于在所述蒸馏塔内部的压力被调节。由此所述沸腾温度可以保持低水平,而不相应地提高所述反应时间或停留时间。另外,所述反应的温度可以在宽范围内变化。由此所述反应时间可被缩短。另外,催化剂的体积可以被任意选择,而无需考虑所述塔的几何形状。另外,例如可以加入另外的反应物。所有这些手段可以有助于选择性和产率的提高,其中实现令人惊奇的协同效应。

[0155] 在此,将所述  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯,例如  $\alpha$ -羟基异丁酸甲酯,进料到所述蒸馏器中。另外,将(甲基)丙烯酸,例如甲基丙烯酸导入所述蒸馏器中。所述蒸馏条件优选以如下方式设定使得恰好一种产物从所述蒸馏器中通过蒸馏导引出,其中第二产物保留在所述塔底并从其中被连续除去。在使用具有低碳数的醇,尤其是乙醇或甲醇的情况下,优选从所述反应混合物中通过蒸馏取出所述(甲基)丙烯酸烷基酯。将所述反应物循环导引通过所述催化剂区域。由此连续形成(甲基)丙烯酸烷基酯和  $\alpha$ -羟基羧酸。

[0156] 蒸馏器的优选实施方案示意性显示在图 1 中。所述反应物可以通过一个共同的管线 1 或者分开地通过两个管线 1 和 2 导引入蒸馏塔 3 中。所述反应物优选经由分开的管线添加。所述反应物在此可以在相同的阶段或者在任何位置进料到所述塔中。

[0157] 所述反应物的温度在此可以通过在所述进料中的热交换器进行调节,在此为此目的所需的单元并未在图 1 中显示。在优选的变体中,所述反应物被分开地计量加入到所述塔中,其中较低沸点的组分在用于进料较高沸点化合物的位置的下方计量加入。在这种情况下,所述较低沸点的组分优选以蒸气形式添加。

[0158] 对于本发明,可以使用具有两个或更多个分离阶段的任何多级蒸馏塔 3。在本发明中,在塔盘塔中的塔盘数目或者在具有结构化填料的塔或者具有无规填料的塔的情况下的

理论分离级数被称为分离级数。

[0159] 具有塔盘的多级蒸馏塔的例子包括如下的那些：泡罩塔盘、筛板塔盘、槽形泡罩塔盘、浮阀塔盘、槽形塔盘、槽形筛板塔盘、泡罩筛板塔盘、喷射塔盘、离心式塔盘；对于具有无规填料的多级蒸馏塔，包括如下的那些：拉西环、勒辛环、鲍尔环、贝尔鞍形填料、英塔洛克斯槽鞍形填料；和对于具有结构化填料的多级蒸馏塔，包括如下的那些：Mellapak (Sulzer)、Rombopak (Kühni)、Montz-Pak (Montz) 型和具有催化剂贮器的结构化的填料，例如 Kata-Pak。

[0160] 同样可以使用具有塔盘区域、无规填料区域或结构化填料区域的组合的蒸馏塔。

[0161] 所述塔 3 可以配备内装部件。所述塔优选具有用于将所述蒸气冷凝的冷凝器 12 和塔底蒸发器 18。

[0162] 所述蒸馏设备优选具有至少一个区域，在下文中称为反应器，其中提供至少一种催化剂。该反应器可以在所述蒸馏塔内部。然而，该反应器优选布置在所述塔 3 的外部在单独的区域中，其中这些优选实施方案中的一个在图 1 中被详细说明。

[0163] 为了在分离的反应器 8 中进行所述酯交换反应，可以在所述塔内部通过收集器收集向下流的液相的一部分，并将其作为分料流 4 从所述塔中导引出。所述收集器的位置通过单个组分在所述塔中的浓度分布确定。所述浓度分布可以在此通过温度和 / 或回流而被调节。所述收集器优选被定位以使得从所述塔中导出的料流含有两种反应物，更优选足够高浓度的反应物，和最优选酸：酯的摩尔比例 = 1.5 : 1 至 1 : 1.5。另外，可以在所述蒸馏塔中不同的位置提供多个收集器，在这种情况下可以通过取出的反应物的量调节所述摩尔比例。

[0164] 另外，另外的反应物，例如水，也可以被计量加入到从所述塔中导出的料流中，以调节在所述酯交换反应中的酸 / 酯产物比例，或者增加选择性。所述水可以通过管线从外部进料（在图 1 中未示出），或者从相分离器 13 中取出。富含水的料流 5 的压力可以然后通过用于增加压力的装置 6，例如泵而增加。

[0165] 通过压力的增加可以降低或防止在所述反应器中，例如在固定床反应器中形成蒸气。由此可以实现均匀的流过所述反应器并润湿所述催化剂颗粒。所述料流可以被引导通过热交换器 7 并且调节所述反应温度。所述料流可以在此根据需要被加热或者冷却。另外，还可以通过所述反应温度调节所述酯对酸的产物比例。

[0166] 在所述固定床反应器 8 中在催化剂上发生所述酯交换反应。所述反应器在此可以被向下或者向上流过。包含一定比例的产物和未反应的反应物的反应器输出流 9，其中在所述反应器输出流中的组分的含量取决于停留时间、催化剂质量、反应温度和反应物比例以及添加的水的量，首先经过热交换器 10 导引，并且将其调节至的温度有利于导引入所述蒸馏塔中。优选将所述温度调节为对应于在所述蒸馏塔中在所述料流引入位置处的温度。

[0167] 离开所述反应器的料流返回到所述塔中的位置可以在此在用于取出所述反应器进料的位置上方或下方，但优选在其上方。在循环进入所述塔中之前，所述料流可以通过阀门 11 卸压，其中优选调节与在塔中相同的压力水平。在本文中，所述蒸馏塔优选具有较低的压力。这种设计提供了如下优点：待被分离的组分的沸点被降低，结果所述蒸馏可以在较低的温度水平下进行，由此更节约能量并且更热温和地进行。

[0168] 然后所述产物混合物在蒸馏塔 3 中被分离。低沸点物质，优选在酯交换中形成的

酯,经由塔顶分离除去。所述蒸馏塔优选被操作以使得在固定床反应器的上游加入的水同样作为塔顶产物被分离除去。在塔顶取出的蒸气形式的料流在冷凝器 12 中被冷凝,并然后在倾析器 13 中分离成水相和含有产物酯的相。所述水相可以经由管线 15 排出用于后处理或者完全或部分地经由管线 17 再次返回到所述反应中。所述含有酯的相的料流可以经由管线 14,部分地作为回流 16 引导到所述塔中,或者部分地从所述蒸馏器中排出。高沸点物质,优选在酯交换中形成的酸,被作为塔底料流从塔 19 中排出。

[0169] 得自所述反应的  $\alpha$ -羟基羧酸,例如羟基异丁酸,可以在另外的步骤 E) 中以公知的方式脱水。通常,将所述  $\alpha$ -羟基羧酸,例如  $\alpha$ -羟基异丁酸,在至少一种金属盐,例如碱金属盐和 / 或碱土金属盐的存在下,加热至 160-300°C 的温度,更优选 200 至 240°C 的温度,在此通常获得 (甲基) 丙烯酸和水。合适的金属盐尤其包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、亚硫酸钠、碳酸钠、碳酸钾、碳酸铯、碳酸镁、碳酸氢钠、乙酸钠、乙酸钾和磷酸二氢钠。

[0170] 所述  $\alpha$ -羟基羧酸的脱水可以优选在 0.05 巴至 2.5 巴,更优选 0.1 巴至 1 巴的压力下进行。

[0171]  $\alpha$ -羟基羧酸的脱水例如描述在 DE-A-176 82 53 中。

[0172] 如此获得的 (甲基) 丙烯酸又可以用于制备 (甲基) 丙烯酸烷基酯。另外, (甲基) 丙烯酸是商业产品。令人惊奇地,制备 (甲基) 丙烯酸烷基酯的方法因此同样可以用于制备 (甲基) 丙烯酸,在这种情况下, (甲基) 丙烯酸烷基酯与 (甲基) 丙烯酸的产物比例可以通过所述  $\alpha$ -羟基羧酸烷基酯的酯交换中的水浓度和 / 或通过所述反应温度而容易地调节。

[0173] 根据本发明的方法可以被认为是用于制备聚合物、模塑材料和塑料模塑件的方法的分步骤,使得这些采用本发明进行的方法同样具有新颖性和创造性。

[0174] 根据本发明可以获得的 (甲基) 丙烯酸酯,尤其是优选将被制备的甲基丙烯酸甲酯,可以通过自由基途径转化为聚合物。

[0175] 这些聚合物通常通过将包含甲基丙烯酸甲酯的混合物进行自由基聚合而获得。通常,这些混合物含有基于所述单体的重量计的至少 40wt%,优选至少 60wt% 和更优选至少 80wt% 的甲基丙烯酸甲酯。

[0176] 另外,这些混合物可以包含能够与甲基丙烯酸甲酯共聚的其它 (甲基) 丙烯酸酯。表述“(甲基) 丙烯酸酯”包括甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯以及二者的混合物。

[0177] 这些单体是公知的。它们尤其包括衍生自饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯,例如丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸丙酯、(甲基) 丙烯酸正丁酯、(甲基) 丙烯酸叔丁酯、(甲基) 丙烯酸戊酯和 (甲基) 丙烯酸 2-乙基己酯;衍生自不饱和醇的 (甲基) 丙烯酸酯,例如 (甲基) 丙烯酸油酯、(甲基) 丙烯酸 2-丙炔酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、(甲基) 丙烯酸乙烯酯;(甲基) 丙烯酸芳酯,例如 (甲基) 丙烯酸苄酯或 (甲基) 丙烯酸苯酯,其中所述芳基基团可以各自是未取代的或者最高至四取代的;

[0178] (甲基) 丙烯酸环烷基酯,例如 (甲基) 丙烯酸 3-乙烯基环己酯, (甲基) 丙烯酸冰片酯;

[0179] (甲基) 丙烯酸羟烷基酯,例如

[0180] (甲基) 丙烯酸 3-羟基丙酯,

- [0181] (甲基)丙烯酸 3,4-二羟基丁酯,
- [0182] (甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯,(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯;
- [0183] 二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如 1,4-丁二醇(甲基)丙烯酸酯,
- [0184] 醚醇的(甲基)丙烯酸酯,例如
- [0185] (甲基)丙烯酸四氢糠基酯,(甲基)丙烯酸乙烯氧基乙氧基乙酯;
- [0186] (甲基)丙烯酸的酰胺和腈,例如
- [0187] N-(3-二甲基氨基丙基)(甲基)丙烯酰胺,
- [0188] N-(二乙基膦酰基)(甲基)丙烯酰胺,
- [0189] 1-甲基丙烯酰基氨基-2-甲基-2-丙醇;
- [0190] 含硫的甲基丙烯酸酯,例如
- [0191] (甲基)丙烯酸乙基亚硫酰基乙酯,
- [0192] (甲基)丙烯酸 4-氰硫基丁酯,
- [0193] (甲基)丙烯酸乙基磺酰基乙酯,
- [0194] (甲基)丙烯酸氰硫基甲酯,
- [0195] (甲基)丙烯酸甲基亚硫酰基甲酯,
- [0196] 双((甲基)丙烯酰氧基乙基)硫化物;
- [0197] 多官能(甲基)丙烯酸酯,例如
- [0198] 三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。
- [0199] 除了如上详述的(甲基)丙烯酸酯外,待被聚合的组合物还可以包含其它不饱和单体,它们可以与甲基丙烯酸甲酯以及上述的(甲基)丙烯酸酯共聚。
- [0200] 这些尤其包括 1-烯烃,例如 1-己烯、1-庚烯;支链烯烃,例如乙烯基环己烷、3,3-二甲基-1-丙烯、3-甲基-1-二异丁烯、4-甲基-1-戊烯;
- [0201] 丙烯腈;乙烯基酯,例如乙酸乙烯酯;
- [0202] 苯乙烯,在侧链中具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如  $\alpha$ -甲基苯乙烯和  $\alpha$ -乙基苯乙烯,在环上具有烷基取代基的取代的苯乙烯,例如乙烯基甲苯和对甲基苯乙烯,卤化的苯乙烯,例如单氯代苯乙烯、二氯代苯乙烯、三溴代苯乙烯和四溴代苯乙烯;
- [0203] 杂环乙烯基化合物,例如 2-乙烯基吡啶、3-乙烯基吡啶、2-甲基-5-乙烯基吡啶、3-乙基-4-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶、乙烯基嘧啶、乙烯基哌啶、9-乙烯基咪唑、3-乙烯基咪唑、4-乙烯基咪唑、1-乙烯基咪唑、2-甲基-1-乙烯基咪唑、N-乙烯基吡咯烷酮、2-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基吡咯烷、3-乙烯基吡咯烷、N-乙烯基己内酰胺、N-乙烯基丁内酰胺、乙烯基氧杂环戊烷(oxolan)、乙烯基呋喃、乙烯基噻吩、乙烯基硫杂环戊烷(thiolan)、乙烯基噻唑和氢化的乙烯基噻唑、乙烯基噁唑和氢化的乙烯基噁唑;
- [0204] 乙烯基醚和异戊二烯基醚;
- [0205] 马来酸衍生物,例如马来酸酐、甲基马来酸酐、马来酰亚胺、甲基马来酰亚胺;和
- [0206] 二烯,例如二乙烯基苯。
- [0207] 通常,这些共聚单体基于所述单体的重量计以 0wt% 至 60wt%,优选 0wt% 至 40wt% 和更优选 0wt% 至 20wt% 的量使用,其中这些化合物可单独使用或者作为混合物使用。
- [0208] 所述聚合通常用已知的自由基引发剂引发。优选的引发剂尤其包括本领域中公知

的偶氮引发剂,例如 AIBN 和 1,1-偶氮二环己烷腈,以及过氧化物,例如甲乙酮过氧化物、乙酰丙酮过氧化物、过氧化二月桂酰、过 2-乙基己酸叔丁酯、酮过氧化物、甲基异丁基酮过氧化物、环己酮过氧化物、过氧化二苯甲酰、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧基异丙基碳酸叔丁酯、2,5-双(2-乙基己酰基过氧基)-2,5-二甲基己烷、过氧基-2-乙基己酸叔丁酯、过氧基-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧化二枯基、1,1-双(叔丁基过氧基)环己烷、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、枯基氢过氧化物、叔丁基氢过氧化物、过氧二碳酸双(4-叔丁基环己基)酯、上述化合物中的两种或更多种彼此之间的混合物以及上述化合物与未提及的同样可以形成自由基的化合物的混合物。

[0209] 这些化合物经常的用量为基于所述单体的重量计的 0.01wt% 至 10wt%, 优选 0.5wt% 至 3wt%。

[0210] 所述聚合可优选在 20°C 至 120°C 的温度下进行。

[0211] 从(甲基)丙烯酸酯按照各种自由基聚合方法制备所述(甲基)丙烯酸酯均聚物和/或共聚物本身是已知的。例如,所述聚合物可以本体、溶液、悬浮或乳液聚合制备。本体聚合例如描述于 Houben-Weyl, 第 E20 卷, 第 2 部分 (1987), 第 1145 页及后续页中。关于溶液聚合的有用的信息可以在相同的出版物中, 在第 1156 页及后续页中找到。悬浮聚合技术的详细描述可以在相同的出版物中, 在第 1149 页及后续页中找到, 而乳液聚合在相同的出版物中, 在第 1150 页及后续页中被详细说明和解释。

[0212] 上述聚合物可尤其用于制备模塑材料, 其除了聚合物外, 通常还可包括添加剂, 例如着色剂、颜料, 例如金属颜料, UV 稳定剂或填料。这些添加剂的比例取决于目标应用, 并因此可以在宽范围内。如果存在添加剂, 则该比例优选可以为 0 至 30wt%, 更优选 0.1 至 5wt%。

[0213] 优选的模塑材料和聚合物可以通过常规成型方法, 例如注塑或挤出, 加工成模塑件, 其中本发明同样提供制备模塑件的方法, 所述方法采用已经通过根据本发明的方法获得的聚合物实施。

[0214] 另外, 已经通过根据本发明的方法获得的(甲基)丙烯酸烷基酯, 尤其是甲基丙烯酸甲酯, 可用于制备浇铸玻璃。这些通过浇铸室法产生的聚合物具有特别高的分子量并且因此表现出与可热塑性加工的聚合物相比不同的机械性能。本发明同样提供制备这些模塑件的方法, 所述方法采用已经根据本发明的方法获得的(甲基)丙烯酸酯实施。

## 具体实施方式

[0215] 在下文中将借助实施例详细说明本发明。

[0216] 实施例 1

[0217] 制备包含 1mol HCN、2.5mol 丙酮和 200ppm  $\text{Li}_2\text{O}$  的混合物, 并使该混合物在 20°C 下反应直至建立平衡。所获得的反应混合物包含 47.7wt% 的丙酮氰醇和 51.5wt% 的丙酮。HCN 含量为低于 8000ppm。

[0218] 将该组合物的混合物连续转移到水解反应器中, 其中添加 38.6wt% 的水。在此, HCN 含量基本保持不变。

[0219] 部分地从回流中添加水, 所述回流在所述丙酮氰醇水解之后纯化所述反应混合物过程中从塔底获得。所述水解使用  $\text{MnO}_2$  催化剂进行, 所述  $\text{MnO}_2$  催化剂尤其详述于例如 WO

2008/061822 中。空气用于稳定所述催化剂,如在公开出版物 WO 2008/061822 的实施例 1 中描述的那样。pH 值为 9.0。

[0220] 从在所述水解之后获得的反应混合物中,在第一蒸馏步骤中经由塔底分离除去所述羧酸酰胺,其中该蒸馏是在 175℃ 的温度(塔底温度)下和 0.4 巴的压力下进行的。

[0221] 包含 52wt% 的水、43wt% 的丙酮、4.8wt% 的丙酮氰醇以及 0.2wt% 的 HCN 的塔顶产物经由具有内装部件的蒸馏塔连续纯化,其中添加 1.2kg/h 的料流。通过所述塔的回流供应 0.3kg 的丙酮,从而实现高分离效率。所述蒸馏系统具有不受限制的使用寿命,即在 60 天内没有发现分离效率降低。在塔底产物中不能检测到 HCN。所述塔顶产物包含 86wt% 的丙酮、5.8wt% 的丙酮氰醇、0.2wt% 的 HCN 和 8wt% 的水。

[0222] 所述催化剂的使用寿命多于 60 天,其中所述催化剂的使用寿命被定义为直到转化率下降到低于起始转化率的 50% 的持续时间。

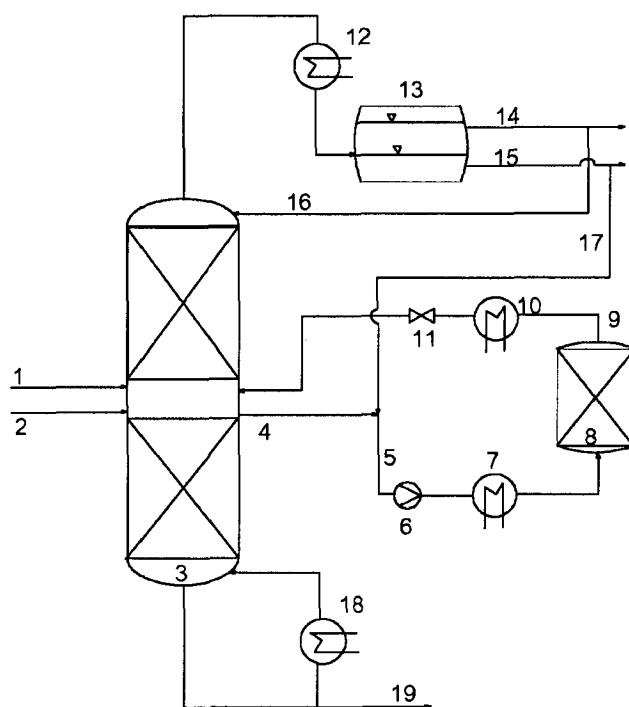


图 1