



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 91108345.6

[51]Int.Cl<sup>5</sup>

[45]授权公告日 1995 年 1 月 11 日

C07C 69 / 54

[24]颁证日 94.12.3

[21]申请号 91108345.6

[22]申请日 91.11.15

[73]专利权人 化学工业部成都有机硅应用研究技术  
服务中心

地址 610041四川省成都市人民南路四段30  
号

[72]发明人 王洪亮 程秀红 罗 彬

[74]专利代理机构 中国科学院成都专利事务所  
代理人 王一璐

C07C 67 / 08

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸高级酯的制备方法

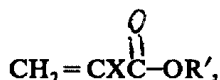
[57]摘要

本发明为(甲基)丙烯酸高级酯的制法,由过量的(甲基)丙烯酸酯与高级醇(ROH,其中R为直链、支链或环状的饱和或不饱和烃基,烃基上可带有芳基、环氧基或其它取代基),以高级醇钠(R"ONa, R"=R)为催化剂,在<140℃下反应0.5~3h,同时共沸蒸出生成的低级醇,然后加酸中和,真空分馏制得。高级醇转化率在85%以上,(甲基)丙烯酸高级酯收率在80%以上。该方法具有催化剂活性高、用量少、易得、价廉,副反应少,操作简单,产品收率高等优点。

## 权利要求书

1. (甲基)丙烯酸酯与高级醇通过酯转移作用制备 (甲基)丙烯酸高级酯的方法, 其中包括:

(1) (甲基)丙烯酸酯通式为



其中 X 为 H、CH<sub>3</sub>, R' 为烷基, 用量超过化学计量的 50~300mol%,

(2) 高级醇通式为 ROH, 其中 R 为一个碳原子以上的直链、支链或环状链的饱和或不饱和烃基或苯甲基, R 碳原子数 > R', 可以是伯、仲或多元醇,

(3) 生成的低级醇与过量的 (甲基)丙烯酸酯共沸馏出,

其特征在于:

(4) 以高级醇钠 R"ONa 为催化剂, 其中 R" 为一个碳原子以上的直链、支链和环状链的饱和或不饱和烃基、苯甲基或 R" = R,

(5) 催化剂高级醇钠用量为每摩尔高级醇加 0.0001~0.05 摩尔。

2. 按照权利要求 1 所述方法, 其特征在于催化剂高级醇钠溶于部分高级醇中, 在反应液沸腾时一次或连续加入。

3. 按照权利要求 1 所述方法, 其特征在于催化剂用量为每摩尔高级醇加 0.001~0.01 摩尔。

4. 按照权利要求 1 所述方法, 其特征在于反应液加有阻聚剂 0.01~1.0% [基于 (甲基)丙烯酸酯, 重量]。

5. 按照权利要求 1 或 4 所述方法, 其特征在于阻聚剂为吩噻嗪。

6. 按照权利要求 1 所述方法, 其特征在于反应在 <140℃ 的沸腾温度下进行。

7. 按照权利要求 1 所述方法, 其特征在于反应毕加无机酸或有机酸中和。

8. 按照权利要求 1 或 7 所述方法, 其特征在于反应毕加无机酸硫酸、盐酸或磷酸中和。

9. 按照权利要求 1 或 7 所述方法, 其特征在于反应毕加有机酸甲酸、醋酸或丙烯酸中和。

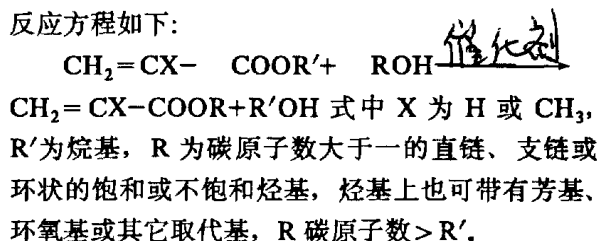
转移反应, 制取 (甲基)丙烯酸高级酯的方法。

在催化剂作用下, 通过酯转移作用制取 (取代)丙烯酸酯类化合物, 是有机合成中常用的方法。制备 (取代)丙烯酸高级酯是通过 (取代)丙烯酸低级酯与高级醇的酯转移作用制得。

催化剂的选择对酯转移反应的影响很大, 是各国研究人员研究的重点, 已发表的专利很多, 如异丙氧基钛 (Ger.Offen.DE, 2, 319, 688), 苯酚钛 (Fr.2, 033, 441; US, 3, 686, 268) 等作酯转移催化剂都有较高的活性。还有烷氧基铈 (Fr. 2, 088, 971), LeCl/CaO (Ger.Offen.DE, 3, 423, 441) 等, 这些催化剂需用稀有金属, 不容易获得, 价昂。甲醇镁是容易获得的常用催化剂, 活性也较高, 但用量大, 且对某些酯类的制备, 收率较低, 低级醇的碱金属盐, 如甲醇钠、乙醇钠等, 虽然价廉易得, 但活性低。在反应体系中溶解性差, 形成胶状悬浮物, 易粘壁, 致使反应釜需经常清洗。若加大用量, 可加快反应, 但也有利于聚合、缩合反应。

本发明的目的是, 通过选择活性高, 价廉, 易得的适宜催化剂, 调节反应条件, 使从 (取代)丙烯酸低级酯出发, 用高级醇进行酯转移反应制取 (取代)丙烯酸高级酯的方法, 具有操作简便、易行、副反应少、产物收率高等优点。

本发明的 (取代)丙烯酸高级酯的制法是采用 (取代)丙烯酸酯 (CH<sub>2</sub>=CX-COOR') 与高级醇 (ROH) 在催化剂作用下进行酯转移反应制得, 其反应方程如下:



将过量的 (甲基)丙烯酸酯, 高级醇、阻聚剂和催化剂混合, 在常压或真空下加热至沸腾, 同时蒸出反应中不断生成的低级醇和 (甲基)丙烯酸酯的共沸物, 反应至无低级醇蒸出, 时间约 0.5~3 小时, 反应毕, 加入适量酸中和催化剂, 使之生成盐结晶析出 (必要时可滤去)。提高真空度进行分馏, 先蒸出未反应的 (甲基)丙烯酸酯和高级醇, 然后蒸得 (甲基)丙烯酸高级酯。

本发明所用的高级醇 (ROH), 可以是伯、仲

本发明涉及一种由 (甲基)丙烯酸酯, 通过酯

3

醇或多元醇。R 为碳原子大于一的直链、支链或环状的饱和或不饱和烃基；烃基上也可带有芳基、环氧基或其它取代基。碳原子数以 3~10 为好。

本发明所用的（取代）丙烯酸酯，结构式为  $\text{CH}_2=\text{CX}-\text{COOR}'$ ，（其中 X 为 H 或  $\text{CH}_3$ ，R' 为低级烷基、R' 碳原子数 < R，R' 以  $\text{CH}_3$  最好）。其用量一般超过化学计算用量的 50~300mol%。过量的（甲基）丙烯酸酯用以共沸带出反应生成的低级醇。

本发明所用催化剂为高级醇钠（ $\text{R}''\text{ONa}$ ，其中  $\text{R}''$  为碳原子数大于一的直链、支链或环状的饱和或不饱和烃基，烃基上可带有芳基、环氧基或其它取代基），可为伯、仲醇或多元醇的钠盐。该催化剂活性高，用量低，一般用量为 0.0001~0.05 摩尔（每摩尔高级醇），以 0.001~0.01 摩尔为好，反应中使用与高级醇相同的高级醇钠（即  $\text{R}''=\text{R}$ ）作催化剂，不仅可减少杂质的带入使副反应减少和容易分离，同时，还由于高级醇钠在相同的高级醇中溶解性较好，易分散，使反应中沉淀结壁现象大为减少，易于操作，而无需经常清洗反应釜。催化剂的加入时间对某些酯转移反应也是有影响的，在反应液沸腾时加入，可提高催化剂的溶解性，分散更好。催化剂可直接加入，也可溶于部分高级醇中一次加入或连续加入。

反应中加入阻聚剂可防止反应时（取代）丙烯酸酯类的聚合。可采用（取代）丙烯酸酯类常用的阻聚剂如对苯二酚，对叔丁基苯酚，氢醌单甲醚，吩噻嗪等，以吩噻嗪的阻聚效果为好，一般用量为 0.01~1.0%（重量）（基于（甲基）丙烯酸酯的重量），以 0.05~0.5% 为宜。

反应可在常压或减压下进行，反应温度控制在 140℃ 以下，以 120℃ 以下为好，该反应速度较快，一般反应时间为 0.5~3 小时。

反应毕加酸中和，催化剂成盐结晶析出，必要时可滤去，这样可防止分馏时由于催化剂的存在可能引起的聚合、缩合反应或其它副反应，以及减少沉淀结壁等情况发生，特别对于大量生产尤为重要。用以中和催化剂的酸类，可以是无机酸如  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{CH}_3\text{I}$ ，或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等，也可以用各种有机酸如甲酸，醋酸或丙烯酸等。

高级醇的转化率和生成高级酯的收率计算如下：

4

$$\begin{aligned} & \text{高级醇的转化率} \\ & \frac{\text{加入的高级醇量}-\text{未反应的高级醇量}}{\text{加入的高级醇量}} \times 100\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{高级酯的收率} \\ & \frac{\text{生成高级酯的重量}}{\text{加入高级醇的重量}} \times \frac{\text{高级醇的分子量}}{\text{高级酯的分子量}} \times 100\% \end{aligned}$$

本发明采用的高级醇钠催化剂价廉、易得。特别是采用与高级醇相同的醇钠为催化剂时，不仅减少了杂质的带入，同时使催化剂在反应液中溶解性提高，催化剂分散好，活性高，用量小，大大缩短了反应时间，反应中副反应少。反应结束加入酸中和催化剂，可使悬浮的胶状催化剂成盐，结晶析出在大生产中滤去，从而大大减少分馏过程中的聚合、缩合及其它副反应，及大生产中残渣结壁之弊病。该方法高级醇的转化率高，一般在 85% 以上，（甲基）丙烯酸高级酯的收率可达 80% 以上。以下用实施例对本发明作进一步阐述。

#### 实施例一

向一装有温度计、带平衡管的漏斗和直径 2cm 长 40cm 的填料蒸馏塔的 500ml 三口瓶中，加入 300g 甲基丙烯酸甲酯（MMA），128g 正丁醇和 0.3g 吩噻嗪（PTZ）。向漏斗中加入 20g 正丁醇和 1.0g 正丁醇钠的溶液，调至系统真空度为 300mmHg 柱，加热至沸腾，由漏斗加入正丁醇钠溶液，保持塔顶温度在 44—45℃，在 1.5 小时内蒸出甲醇—MMA 共沸物 100g，然后加入浓硫酸 1g，在 50mmHg 柱下（塔顶为 32℃），蒸出 MMA 60g，提高真空度至 40mmHg 柱（塔顶温度 77—78℃），蒸得甲基丙烯酸丁酯 275g，纯度为 99.0%，收率为 95.9%。

#### 实施例二

装置同实施例一，向三口瓶中加入 200g MMA，70g 环己醇及 0.2g PTZ，向漏斗中加入 30g 环己醇和 1.2g 环己醇钠的溶液，调节系统真空度为 300mmHg 柱，加热至沸腾，加入漏斗中的环己醇钠溶液，在塔顶温度 44—45℃ 蒸出甲醇—MMA 共沸物 50g，加入 0.5g 浓硫酸，然后提高真空度至 50mmHg 柱，收集 32℃ 馏分，得 MMA 82g，提高真空度至 1mmHg 柱，收集 48℃

## 5

馏分,得甲基丙烯酸环己酯 160g,纯度为 99.4%,收率为 92.3%。

## 实施例三

装置同实施例一,向三口瓶中加入 31g 乙二醇、0.3g 钠,加热至钠全部反应,再加入 300gMMA,0.3gPTZ,在 300mmHg 柱下加热反应,保持塔顶温度在 44—45℃,蒸出甲醇—MMA 共沸物 35g,然后加入 1g 浓硫酸,在 50mmHg 柱下收集 32℃ 馏分,得 MMA185g,提高真空度至 1mmHg 柱,得馏分 90g,其中含二甲基丙烯酸乙二醇酯 82.0%,含甲基丙烯酸羟乙酯 18.0%。

## 实施例四

装置同实施例一,向三口瓶中加入 300gMMA,70g 烯丙醇及 0.3PTZ,漏斗中加入 17g 烯丙醇和 0.8 烯丙醇钠的溶液。在常压沸腾下加入烯丙醇钠溶液,在 63.5—64℃ 收得甲醇—MMA 共物 60g。加入 0.5g 浓度  $H_2SO_4$ ,在 50mmHg 柱下,蒸得 32℃ 馏分 150g,其中含烯丙醇 2.6%,甲基丙烯酸烯丙酯 1.2%,其余为 MMA。收集 67—68℃ 馏分,得甲基丙烯酸烯丙酯 169g,纯度为 99.3%,转化率为 95.5%,收率为 89.4%。

## 对比例一

装置同实施例一,向三口瓶中加入 300gMMA,87g 烯丙醇,2.0g 甲醇钠及 0.3gPTZ,在常压下沸腾,全回流 2 小时,几乎无酯转移反应发生。

## 对比例二

装置与操作同对比例一,将甲醇钠换为 4.0g 甲醇镁,在常压下沸腾 4 小时,收得 63.5—65℃ 的甲醇—MMA 共沸馏分 45g。在 50mmHg 柱下,收得 30—34℃ 馏分 200g 其中含 MMA80.4%,烯丙醇 13.6%,甲基丙烯酸烯丙酯 6.0%。在 50mmHg 柱下,收集 67—68℃ 馏分 110g,其甲基丙烯酸烯丙酯纯度为 99.5%,转化率为 68.7%收率为 58.2%。

## 实施例五

装置同实施例一,向三口瓶中加入 200gMMA,70g 苯甲醇及 0.2gPTZ。在漏斗中加入 38g 苯甲醇和 1.5g 苯甲醇钠的溶液,在 300mmHg 柱下加热至沸腾,加入漏斗中的苯甲醇钠溶液,在 44—45℃ 收得甲醇—MMA 共沸馏分 45g。反应完加入 0.5g 浓  $H_2SO_4$ ,在 50mmHg 柱下收得 32℃ 馏分 74g,提高真空度至 5mmHg 柱,收得 105—110℃ 甲

## 6

基丙烯酸苯基酯馏分 143g,纯度为 98.4%,收率为 81.3%。

## 实施例六

装置同实施例一,向三口瓶中加入 200g 丙烯酸乙酯,60g 正丁醇及 0.2gPTZ。向漏斗中加入正丁醇 14g 和正丁醇钠 1.0g 的溶液。在 200mmHg 柱下加热至沸腾,加入漏斗中的正丁醇钠溶液,在 2.5 小时内收得 46—48℃ 的乙醇—丙烯酸乙酯共沸馏分 50g 加入 0.5g 浓  $H_2SO_4$ ,在 100mmHg 柱下收集 46—49℃ 的丙烯酸乙酯馏分 86g,提高真空度至 40mmHg 柱,蒸得正丁醇 11g,收集 64—66℃ 馏分,得丙烯酸丁酯 121g,纯度为 98.9%,正丁醇转化率为 85.1%,收率为 85.2%。