



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101462958 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 200810185589. 1

(22) 申请日 2008. 12. 17

(30) 优先权数据

61/014, 927 2007. 12. 19 US

(73) 专利权人 赢创罗姆有限责任公司

地址 德国达姆施塔特

(72) 发明人 W·卡恩布洛克 J·克内贝尔

R·摩尔巴赫 G·普罗兹曼

K·古特曼 J·黑尔施 G·施米特

D·泰斯米尔 W·克勒塞

V·科尔契尔

(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 王健

(51) Int. Cl.

C07C 69/54(2006. 01)

C07C 67/03(2006. 01)

C08F 20/18(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 平 10-175919 A, 1998. 06. 30,

JP 平 10-175919 A, 1998. 06. 30,

US 2004/0147772 A1, 2004. 07. 29,

US 2006/0148928 A1, 2006. 07. 06,

审查员 崔义文

权利要求书2页 说明书11页

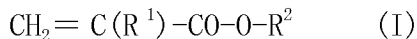
(54) 发明名称

(甲基)丙烯酸酯的制备方法

(57) 摘要

以下通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯的制备方法 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO} - \text{O} - \text{R}^2$ (I) 其中 R^1 是氢或甲基, R^2 是含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和、线性或支化脂族或环状烷基, 或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{14})$ -芳基 $-(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -烷基; 该方法通过使以下通式 II 的 (甲基) 丙烯酸酯 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO} - \text{OR}^3$ (II) 与以下通式 (III) 的醇 $\text{HO} - \text{R}^2$ (III) 在适量催化反应的适合催化剂和适量足以抑制不希望的聚合的酚类阻聚剂或两种或更多种酚类阻聚剂的组合物存在下反应; 该反应在向由该反应产生的反应混合物中输入或引入适量足以抑制不希望的聚合的氧气或含氧气体混合物的情况下进行, 该方法的特征在于比总氧气输入小于或等于 1.01/kg, 按升氧气 / 千克通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯计, 其中引入的氧气体积在 25°C 的温度和 101, 325 帕斯卡的压力下计算。所得的 (甲基) 丙烯酸酯令人惊奇地可以加工成尤其高分子量的乳液聚合物, 该乳液聚合物例如, 突出地适合于用作矿物油萃取中的流阻降低剂。

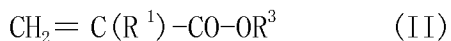
1. 以下通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯的制备方法



其中 R^1 是氢或甲基, R^2 是含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和、线性或支化脂族或环状烷基, 或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{14}) -$ 芳基 - $(\text{C}_1 - \text{C}_8) -$ 烷基;

该方法通过使

以下通式 II 的 (甲基) 丙烯酸酯



其中 R^1 和 R^3 各自独立地是氢或甲基;

与以下通式 (III) 的醇



其中 R^2 是含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和、线性、支化或环状烷基, 或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{14}) -$ 芳基 - $(\text{C}_1 - \text{C}_8) -$ 烷基;

在适量催化反应的适合催化剂存在下; 和

在适量足以抑制不希望的聚合的酚类阻聚剂或两种或更多种酚类阻聚剂的组合物存在下反应而进行;

该反应在向由该反应产生的反应混合物中输入或引入适量足以抑制不希望的聚合的氧气或含氧气体混合物的情况下进行,

其特征在于

比总氧气输入小于或等于 1.01/kg, 按升氧气 / 千克通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯计, 其中引入的氧气体积在 25°C 的温度和 101325 帕斯卡的压力下计算。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于通式 (III) 的醇至通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯的转化在反应器体积大于或等于 0.25m³ 的反应容器中进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于在转化已经结束之后通过蒸馏离析通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所使用的 R^2 基是含 8-12 个碳原子的线性或支化烷基或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{12}) -$ 芳基 - $(\text{C}_1 - \text{C}_4) -$ 烷基。

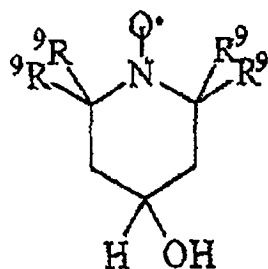
5. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所使用的 R^2 基是 2- 乙基己基。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所使用的催化剂是四异丙基钛酸酯、四 (乙基己基) 钛酸酯、乙酰丙酮合锆、二烷基锡化合物、任选与钙化合物结合的锂化合物、或酸。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于所使用的酚类阻聚剂或所述两种或更多种酚类阻聚剂是氢醌和 / 或氢醌一甲基醚。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于获得的通式 (I) 的 (甲基) 丙烯酸酯包含至多 5ppm 的阻聚剂, 该阻聚剂不要求氧气的存在来抑制聚合。

9. 根据权利要求 8 的方法, 其特征在于所述不要求氧气的存在来抑制聚合的阻聚剂是指以下通式 IV 的化合物:



(IV)

其中 R^9 基各自独立地是线性或支化的含 1-6 个碳原子的烷基。

10. 根据权利要求 9 的方法, 其特征在于, R^9 基各自独立地是甲基。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于引入反应混合物的含氧气体混合物是氧气含量小于或等于 5vol% 的贫氧空气。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于比总氧气输入小于或等于 0.5 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于比总氧气输入小于或等于 0.3 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物。

14. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于比总氧气输入小于或等于 0.2 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物。

15. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于间歇地、半间歇地或连续地进行反应。

16. 根据权利要求 1 或 2 的方法, 其中由该方法所获得的 (甲基) 丙烯酸酯用于制备在 THF 中测量的比粘度 $\eta_{\text{spec}/c}$ 大于或等于 1000ml/g 的均聚或共聚物。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中由该方法所获得的 (甲基) 丙烯酸酯用于制备在 THF 中测量的比粘度 $\eta_{\text{spec}/c}$ 大于或等于 1150ml/g 的均聚或共聚物。

18. 根据权利要求 16 的方法, 其中由该方法所获得的 (甲基) 丙烯酸酯用于制备在 THF 中测量的比粘度 $\eta_{\text{spec}/c}$ 大于或等于 1300ml/g 的均聚或共聚物。

19. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述 (甲基) 丙烯酸酯是甲基丙烯酸 2-乙基己酯。

(甲基)丙烯酸酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及(甲基)丙烯酸酯的制备方法,由该方法制备的(甲基)丙烯酸酯和它们用于制备高分子量均聚物或共聚物的用途。

背景技术

[0002] (甲基)丙烯酸酯的一些制备方法是已知的(DE 3423441、DE3430446、US 5072027)。(甲基)丙烯酸酯尤其可以用作制备聚合物分散体的单体。特别希望的是制备尤其高分子量的聚合物分散体,因为它们可以用作例如,矿物油萃取中的流阻降低剂。

发明内容

[0003] 本发明的目的因此是提供(甲基)丙烯酸酯单体的备选制备方法,该方法使所获得的单体尤其有利地适合于制备高分子量聚合物分散体。

[0004] 本发明提供以下通式(I)的(甲基)丙烯酸酯的制备方法,

[0005] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO} - \text{O} - \text{R}^2$ (I)

[0006] 其中 R^1 是氢或甲基, R^2 是含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和、线性或支化脂族或环状烷基,或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{14})$ -芳基- $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -烷基;

[0007] 该方法通过使

[0008] 以下通式 II 的(甲基)丙烯酸酯

[0009] $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^1) - \text{CO} - \text{OR}^3$ (II)

[0010] 其中 R^1 和 R^3 各自独立地是氢或甲基;

[0011] 与以下通式 (III) 的醇

[0012] $\text{HO} - \text{R}^2$ (III)

[0013] 其中 R^2 是含 6-22 个碳原子的饱和或不饱和、线性、支化或环状烷基,或 $(\text{C}_6 - \text{C}_{14})$ -芳基- $(\text{C}_1 - \text{C}_8)$ -烷基;

[0014] 在适量催化反应的适合催化剂存在下;和

[0015] 在适量足以抑制不希望的聚合的酚类阻聚剂或两种或更多种酚类阻聚剂的组合存在下反应;

[0016] 该反应在向由该反应产生的反应混合物中输入或引入适量足以抑制不希望的聚合的氧气或含氧气体混合物的情况下进行,

[0017] 其特征在于,

[0018] 比总氧气输入小于或等于 1.01/kg,按升氧气/千克通式(I)的(甲基)丙烯酸酯计,其中引入的氧气体积在 25°C 的温度和 101325 帕斯卡的压力下计算。

[0019] 通式 (III) 的醇中的 R^2 基理解为例如,是指己基、庚基、辛基、2-辛基、2-乙基己基、壬基、2-甲基辛基、2-叔丁基庚基、3-异丙基庚基、癸基、十一烷基、5-甲基十一烷基、十二烷基、十八烷基和/或二十二烷基,和/或环烷基例如环己基、叔丁基环己基、环庚基、环辛基、冰片基和/或异冰片基。

[0020] R^2 优选是含 8-12 个碳原子的线性或支化烷基,尤其优选 2-乙基己基。

[0021] 此外, R^2 基可以是任选取代的 (C_6-C_{14}) -芳基- (C_1-C_8) -烷基,优选 (C_6-C_{12}) -芳基- (C_1-C_4) -烷基,例如苄基、萘基甲基、萘基乙基、2-苯乙基、2-苯氧基乙基、4-苯基丁基、3-苯基丁基、2-苯基丁基和 / 或 2-联苯基乙基。尤其优选苄基、2-苯乙基和 / 或 2-苯氧基乙基。

[0022] 通式 (III) 的醇是已知的并且可例如,从 Dow、Shell、Clariant 或 EOXO 商购。

[0023] 也可能使用基于可更新原材料或可从工业合成方法获得的醇的混合物,特别优选含正和异烷基的醇的混合物,该正和异烷基含 6-22 个碳原子。

[0024] 通式 (II) 的 (甲基)丙烯酸酯优选是 (甲基)丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸,优选甲基丙烯酸甲酯。

[0025] 通式 (II) 的 (甲基)丙烯酸酯可商业上例如从 **Röhm** 获得。优选制备通式 (I) 的其中 R^1 是甲基的 (甲基)丙烯酸酯。

[0026] 通式 (III) 的醇与通式 (II) 的 (甲基)丙烯酸酯的重量比优选在 1 : 1.5-1 : 10,更优选 1 : 2.5-1 : 5,最优选 1 : 3-1 : 4 的范围内。过量太少可能降低反应速率;过量太多经济学上是不可行的,因为它减小了可利用的储罐容积。

[0027] 为了催化本发明的酯化或酯交换,有可能使用催化剂,例如四异丙基钛酸酯,四(乙基己基)钛酸酯,乙酰丙酮合锆,二烷基锡化合物,选自氧化锂、氢氧化锂和氯化锂的至少一种锂化合物(任选地与选自氧化钙和氢氧化钙的钙化合物结合),或酸(例如对甲苯磺酸、硫酸、甲烷磺酸)。

[0028] 优选使用四异丙基钛酸酯或四(乙基己基)钛酸酯。它们可例如从 Du Pont 或 Johnson Matthey Catalysts 商购。乙酰丙酮合锆的 CAS 编号是 17501-44-9。乙酰丙酮合锆由乙酰丙酮(戊烷-2,4-二酮)和锆化合物的制备例如,在 Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie [有机化学方法],第 4 版,VI/2 卷,1963,53-55 页和 58-61 页,和在 A. E. Martell, M. Calvin, " Die Chemie der Metallchelateverbindungen " [金属螯合化合物化学] (1958) 中进行了描述。

[0029] 有利地,有可能使用 0.2-10mmol,更优选 0.5-8mmol 催化剂 / 摩尔通式 (III) 的醇。

[0030] 也可以就地制备催化剂,在这种情况下,可以在酯化或酯交换之前或期间将起始材料添加到反应混合物中。

[0031] 反应可以在高压或减压下进行。在本发明的一个尤其合适的变型中,可以在 200-2000 毫巴,更优选 500-1300 毫巴的压力下进行酯化或酯交换。

[0032] 反应温度同样可以在宽的范围之内,特别视压力而定。在本发明的一个优选的实施方案中,优选在 80°C -140°C,更优选 85-125°C 的温度下进行反应。

[0033] 当在反应过程中提高进行反应的温度时,可以获得特定的优点。

[0034] 可以间歇地、半间歇地或连续地进行酯化或酯交换,优选连续反应。不在反应一开始的时候而是仅在反应期间最初加入一部分用于酯交换的 (甲基)丙烯酸酯也是可能的。根据本发明的方法可以以本体方式,即不用其它溶剂的情况下进行。如果需要的话,也可能使用惰性溶剂。

[0035] 这些惰性溶剂包括石油、苯、甲苯、正己烷、环己烷和甲基异丁基酮 (MIEK)、甲基乙

基酮 (MEK)。

[0036] 在根据本发明的方法的间歇式反应状态下,将所有组分,例如醇、(甲基)丙烯酸酯和催化剂混合,然后将这种反应混合物加热至沸腾是尤其适合的。

[0037] 在酯交换的情况下,这首先以与甲基丙烯酸的酯的共沸形式除去可能存在于醇中的水。在某些催化剂的情况下,直到在水除去之后才添加催化剂可能是有利的。随后,可以通过蒸馏,如果合适,以共沸蒸馏从反应混合物中除去释放的醇。在酯化中,除去反应的水,如果合适,作为与适合的共沸剂的共沸物除去。

[0038] 纯反应时间取决于包括经选择的参数的因素,例如压力和温度。但是它们一般在 1-10 小时,优选 1-5 小时,最优选 1-3 小时的范围内。在连续方法中,停留时间一般在 0.5-5 小时,优选 1-4 小时,更加优选 1-3 小时,特别是 1-2 小时的范围内。

[0039] 反应优选可以在搅拌下进行,在这种情况下,搅拌速度更优选在 50-2000rpm,最优选 100-500rpm 的范围内。

[0040] 为了阻止(甲基)丙烯酸酯的不希望的聚合,在反应中使用酚类阻聚剂或两种或更多种酚类阻聚剂的组合物。这些化合物,例如氢醌、氢醌醚例如氢醌一甲基醚或二叔丁基焦儿茶酚或空间受阻酚是本技术领域中公知的并且一般可商购。

[0041] 尤其优选使用氢醌和 / 或氢醌一甲基醚。

[0042] 酚类阻聚剂在通过根据本发明的方法获得的通式 I 的(甲基)丙烯酸酯中的浓度应该保持尽可能地低,首先以可靠地阻止单体的不希望的聚合,其次以确保具有超高摩尔质量的聚合物的所需制备。这种要求适当地早在制备过程中加以考虑。

[0043] 酚类阻聚剂的浓度优选 < 50ppm, 优选 < 20ppm, 更优选 < 15ppm, 特别是 < 12ppm(wt. /wt.), 基于通式 I 的(甲基)丙烯酸酯。

[0044] 上述浓度数据基于如下:没有预先通过蒸馏除去单体也没有用于除去抑制剂的其它工艺步骤(例如萃取、在例如活性碳或离子交换树脂上的吸附)进行。

[0045] 当通过蒸馏除去单体或接着进行除去抑制剂的工艺步骤时,根据工艺步骤的有效性,酚类阻聚剂的浓度可以甚至更高,例如 10-1000ppm。在这种情况下,该量也优选保持尽可能地低,以可靠地阻止不需要的聚合,即例如,保持在 100-200ppm(wt. /wt.), 如有可能,保持更低。

[0046] 当添加引发剂时,用抑制剂不但为反应容器进料而且为柱和,如果合适,冷凝器表面进料是适合的,该抑制剂可以例如,计量加入该柱回流管线。

[0047] 氧气也用于抑制。例如,它可以以空气形式使用,在这种情况下,用量有利地经计量加入以致气相中的氧含量小于或等于 18% 氧气 (v/v), 优选小于爆炸极限。

[0048] 尤其优选将氧气含量小于或等于 5% (v/v) 的贫氧空气的含氧气体混合物引入反应混合物。

[0049] 惰性气体-氧气混合物,例如氮气-氧气、氩气-氧气或二氧化碳-氧气混合物同样可以使用。

[0050] 根据本发明,比总氧气输入小于或等于 1.01/kg, 按升氧气 / 千克通式 (I) 的(甲基)丙烯酸酯计。每单位时间引入的氧气体积由在 25°C 的温度和 101325 帕斯卡的压力下引入的气体混合物的体积流量和氧含量计算。可以采用适合的测量仪器,例如采用可变面积测量仪器(得自 Yokogawa 的转子流量计)测定气体混合物的体积流量。对于比总氧气

输入的计算,采用在大于 80℃ 的温度下将氧气引入反应混合物或通式 I 的 (甲基) 丙烯酸酯的时间。

[0051] 比总氧气输入优选小于或等于 0.5 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物,更加优选小于或等于 0.3 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物,特别小于或等于 0.2 升氧气 / 千克通式 (I) 的产物。

[0052] 在从生产角度出发具有常规数量级的设备 (反应器体积 $\geq 0.25\text{cbm}$ – 24cbm) 的情况下,通过引入空气来引入氧气,优选经由向下延伸到靠近反应槽内部中的底部的管子 (在出口端的直径,例如,0.5–2cm) 引入。利用这种装置引入的气体流过由反应混合物构成的大约 0.5–7m 的液柱。

[0053] 令人惊奇地发现,特别是在使用上述工业或工业规模反应容器的情况下,当在单体的制备期间将不同量的氧气引入反应混合物中时,观察到比粘度和由该单体制备的乳液聚合物的分子量方面的显著差异。当引入少量氧气时 (小于或等于 1.01/kg,按升氧气 / 千克 (甲基) 丙烯酸酯量度),比粘度和分子量增加到所需程度。当添加更大量氧气时 (大于 1.01/kg,按升氧气 / 千克 (甲基) 丙烯酸酯量度),不希望地,获得低的比粘度或分子量。

[0054] 在一个特定的优选实施方案中,连续地进行根据本发明的方法并且将氧气含量小于或等于 5% (v/v) 的贫氧空气的含氧气体混合物引入反应混合物。

[0055] 根据本发明的一个合适的实施方案,在酯交换的情况下,可以通过蒸馏除去从所使用的 (甲基) 丙烯酸酯中释放的甲醇。在这种情况下,例如,除去包含 (甲基) 丙烯酸甲酯和甲醇的混合物是有利可能的。可以有利地将一部分除去的混合物再循环到下一个批次中。在这种变型中,可以将近反应结束时,特别是在 80% 的转化率之后,优选在 90% 的转化率之后获得所除去的混合物的可再循环部分。例如,该混合物的再循环到下一个批次开始时的比例可以为 40–60%,基于所使用的 (甲基) 丙烯酸酯的总重量。

[0056] 在间歇方法中,可以通过将近反应结束时蒸馏除去过量的反应物,特别是未转化的 (甲基) 丙烯酸酯并在没有进一步纯化的情况下再次用于下一个批次。

[0057] 在酯交换开始时获得的富甲醇蒸馏物可以同样地被再循环,例如通过引入按集成系统操作的设备,以便制备待酯交换的 (甲基) 丙烯酸酯。

[0058] 进行本发明的酯化或酯交换的适合的设备可以例如是具有搅拌器、蒸汽加热器、蒸馏柱和冷凝器的搅拌釜反应器。此种设备本身是已知的并且例如,在 Ullmann' s Encyclopaedia of Industrial Chemistry (第 6 版),出版者:Wiley-VCH, Weinheim 2003, 第 10 卷,647 页中进行了描述。设备的尺寸取决于待制备的甲基丙烯酸酯的量,并且根据本发明的方法可以基于实验室规模 (反应器体积 0.5–20 升) 或,尤其有利地,基于工业规模进行。在一个特定的方面中,搅拌釜反应器可以相应地具有 0.25m^3 – 50m^3 ,优选 1m^3 – 50m^3 ,更优选 3m^3 – 50m^3 的釜体积。在尤其优选的连续制备的情况下,釜体积优选更小并且是例如, 1 – 6m^3 。反应器釜的搅拌器可以特别以锚式搅拌器、叶轮、桨式搅拌器或 MIG 间 (inter-MIG) 搅拌器形式装配。

[0059] 蒸馏柱的任务是确保除去富甲醇的共沸物以使反应物酯的损失最小化,该反应物酯也不可避免地被出料。在酯化中,为共沸剂 – 水共沸物的利益,保留反应物和产物组分。

[0060] 蒸馏柱可以具有一个、两个或更多个分离阶段。分离阶段的数目是指板式塔中的塔板的数目或在具有规整填料的柱或具有无规填料的柱的情况下是指理论板的数目。具有

塔板的多阶段蒸馏柱的实例包括例如泡罩塔板、筛塔板、隧道-罩塔板、浮阀塔板、槽塔板、长缝筛塔板、泡罩筛塔板、舌形塔板、离心塔板的那些；具有无规填料的多阶段蒸馏柱的实例是例如拉西环 (Raschig rings)、勒辛环 (Lessingrings)、鲍尔环 (Pall rings)、贝尔鞍 (Berl saddles)、矩鞍 (Intalox saddles) 的那些；具有规整填料的多阶段蒸馏柱的实例是例如 Mellapak 型 (Sulzer)、Rombopak 型 (Kühni)、Montz-Pak 型 (Montz) 的那些。由于回流比的转化率依赖性调节,例如,在使用甲基丙烯酸甲酯的情况下,有可能在蒸馏物中在宽的酯交换转化率范围内建立大于 60% 的甲醇含量。

[0061] 可以存在于进行本发明酯化或酯交换的设备中的适合的冷凝器包括板和管束式换热器。

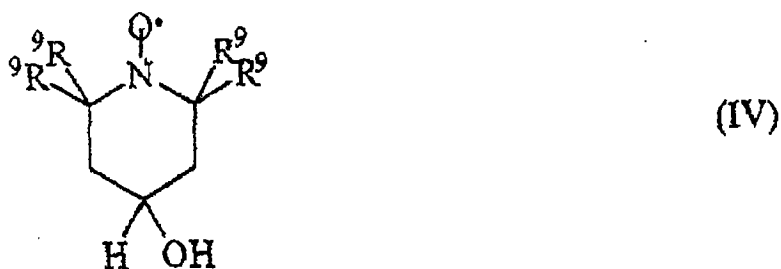
[0062] 在反应结束之后,很多情况下所得的(甲基)丙烯酸酯已经满足上面详述的高要求,以致进一步纯化在很多情况下是不必要的。然而,将优选在反应结束之后通过蒸馏离析产物。

[0063] 为了进一步提高质量并且特别是为了除去催化剂,可以通过已知的方法纯化所得的混合物。由于单体的聚合倾向,建议采用蒸馏法,其中待蒸馏的物质上的热应力得到最小化。非常适合的装置是其中连续地从薄层,例如降膜式蒸发器和具有旋转刮水器系统的蒸发器蒸发单体的装置。也可以使用短程蒸发器。此种装置是已知的 (Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry (第 6 版),出版者:Wiley-VCH, Weinheim 2003,第 36 卷,505 页)。例如,可以进行蒸馏,其中可以使用具有旋转刮水器系统和附柱的连续蒸发器。这种蒸馏可以例如,在 40-60 毫巴的压力和 110°C -130°C 的蒸发器温度下进行。

[0064] 本发明进一步提供通过所要求的方法获得的通式 (I) 的(甲基)丙烯酸酯。特征在于它优选包含至多 5ppm,特别是至多 3ppm,最优选 1ppm 阻聚剂,该阻聚剂不要求氧气的存在来抑制聚合。

[0065] 不要求氧气的存在来抑制聚合的阻聚剂理解为例如,是指以下通式 IV 的化合物

[0066]



[0067] 其中 R⁹基各自独立地是线性或支化烷基,优选含 1-6,特别是含 1-4 个碳原子,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或叔丁基,特别是甲基。通式 (IV) 的化合物由 Degussa GmbH 以品名 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基和由 Ciba 以商标 Tempol[®] 销售。

[0068] 其它化合物是例如,2,2-二苯基-1-苦基肼、吩噻嗪、N, N' -二苯基对苯二胺、苯胺黑 (吩噻染料混合物)、对苯醌或铜铁灵 (N-亚硝基-N-苯基羟胺的铵盐或苯基亚硝基-羟胺的铵盐)。

[0069] 此外,通过所要求方法获得的通式 (I) 的(甲基)丙烯酸酯优选包含至多 20ppm,

优选至多 15ppm, 最优选 10ppm 阻聚剂。

[0070] 所获得的 (甲基) 丙烯酸酯令人惊奇地可以经加工而产生尤其高分子量的均聚物或共聚物, 它们突出地适合于增稠液体或适合于调节它们的流动性, 例如当用作矿物油萃取中的流阻降低剂时。

[0071] 本发明因此进一步提供可通过根据本发明的方法获得的至少一种 (甲基) 丙烯酸酯用于制备均聚物或共聚物的用途, 该均聚物或共聚物具有在 THF 中测量的大于或等于 1000ml/g 的比粘度 $\eta_{\text{spec/c}}$ 。尤其优选制备具有在 THF 中测量的大于或等于 1150ml/g, 特别是大于或等于 1300ml/g 的比粘度 $\eta_{\text{spec/c}}$ 的均聚或共聚物。使用的单体优选是甲基丙烯酸 2-乙基己酯。非常尤其优选制备甲基丙烯酸 2-乙基己酯均聚物。该比粘度 $\eta_{\text{spec/c}}$ 基于 DIN 51562 在作为溶剂的 THF 中测定。浓度应该经选择以致获得 1.1-1.2 的相对粘度。

[0072] 通过根据本发明的方法制备的单体可以彼此按任何比例共聚合, 只要所得的共聚物在 THF 中具有要求的比粘度。原则上, 还可能, 但是不优选, 相对于一般非极性的 (甲基) 丙烯酸酯单体使用某种比例的非极性非丙烯酸酯单体作为共聚单体, 例如至多 50%, 只要它们在使用聚合条件下与该 (甲基) 丙烯酸酯单体足够好地共聚合。它们的实例是苯乙烯、 α -甲基苯乙烯或长链乙烯基酯例如叔碳酸乙烯酯 (vinyl versatate)。

[0073] 就此而论, “非极性” 是指在 20°C 下单体在软化水中的溶解度 $< 0.1\text{g}/100\text{g}$, 不希望将溶解度严格地固定到该值。

[0074] 本领域普通技术人员可以在标准读物例如 Polymer Handbook ((第 4 版), 1999, John Wiley & Sons) 中找到关于共聚行为的信息。

[0075] 关键的是 (并且对于极性和共聚行为是这种情况), 所得的共聚物在 THF 中具有 $> 1150\text{ml/g}$ 的比粘度 $\eta_{\text{spec/c}}$ 。关于这点, 使用更强极性 (甲基) 丙烯酸酯作为共聚单体也不是优选的, 但是不完全地排除。

[0076] 适合的共聚单体例如, 在 WO 2006/073780 (7-9 页) 中进行了说明 (明确地引用该文献), 然而, 适合的共聚单体不限于这些。

[0077] 多不饱和单体不适合作为共聚单体, 因为它们利用交联抵消了聚合物聚集体的膨胀。

[0078] 任何常用的聚合方法适合于制备所述均聚或共聚物, 优选乳液聚合。通过乳液聚合制备高分子量 (甲基) 丙烯酸酯聚合物的方法例如, 在 EP-A-555054、EP-A-882739 和 WO 2006/081010 中进行了描述。

[0079] 本发明通式 I 的 (甲基) 丙烯酸酯单体的乳液聚合中的精确程序不是关键的, 只要维持得到稳定分散体和得到高分子量 ($\eta_{\text{spec/c}}$ 值) 和在 THF 中有良好溶解性的聚合物的条件。聚合优选间歇地进行并在低温下特别是在氧化还原引发剂体系存在下进行。

[0080] 非常低的自由基流量得到所需的高 $\eta_{\text{spec/c}}$ 值。另一方面, 不希望长的抑制时期可能由于不足够的隔氧情况和 / 或存在在无氧情况下有效的抑制剂而出现。

[0081] 反应混合物经选择使得完全聚合的分散体具有 20-65wt% 的干含量。待聚合的反应混合物一般包含 35-80, 优选 50-60 重量份水, 和总共 20-65, 优选 40-50 重量份单体和乳化剂, 其中所规定的重量比加上引发剂体系的重量比和任何存在的缓冲物的重量比合计为 100.00 重量份。

[0082] 优选使用纯水例如蒸馏水或去离子水。

[0083] 反应混合物优选还可以包含至少一种缓冲物。有可能使用与所使用的引发剂体系相容的任何缓冲物,例如碳酸盐、磷酸盐和 / 或硼酸盐缓冲物,按要求建立特定的 pH 值的一般常用的量使用。

[0084] 利用乳化剂和任选地通过保护性胶体使混合物稳定。

[0085] 乳化剂的总量一般是 0.1-10wt%, 0.5-5wt%, 特别是 0.5-3wt%, 基于单体的总重量。

[0086] 尤其适合的乳化剂是阴离子型或非离子型乳化剂或它们的混合物,特别是:

[0087] * 烷基硫酸盐,优选烷基中含 8-18 个碳原子的那些,烷基中含 8-18 个碳原子并具有 1-50 个氧化乙烯单元的烷基和烷芳基醚硫酸盐;

[0088] * 磺酸盐,优选烷基中含 8-18 个碳原子的烷基磺酸盐,烷基中含 8-18 个碳原子的烷芳基磺酸盐,磺基琥珀酸与一元醇或烷基中含 4-15 个碳原子的烷基酚的酯和单酯;这些醇或烷基酚任选地还可以被 1-40 个氧化乙烯单元乙氧基化;

[0089] * 磷偏酯和它们的碱金属和铵盐,优选烷基或烷芳基中含 8-20 个碳原子并且具有 1-5 个氧化乙烯单元的烷基和烷芳基磷酸盐;

[0090] * 烷基聚二醇醚,优选烷基中含 8-20 个碳原子并且具有 8-40 个氧化乙烯单元;

[0091] * 烷芳基聚二醇醚,优选烷基或烷芳基中含 8-20 个碳原子并且具有 8-40 个氧化乙烯单元,特别是 C₈-C₁₂- 烷基酚乙氧基化物;

[0092] * 氧化乙烯 / 氧化丙烯共聚物,优选嵌段共聚物,有利地具有 8-40 个氧化乙烯或氧化丙烯单元。

[0093] 为了使聚合物分散体稳定,优选使用阴离子型乳化剂和非离子型乳化剂的混合物,在这种情况下,有利地最初进料阴离子型乳化剂并如果合适,直到聚合已经结束后才添加非离子型乳化剂。烷基硫酸盐和 C₈-C₁₂- 烷基酚乙氧基化物按 0.7-1.3 的重量比的混合物已经发现是非常尤其有用的。

[0094] 任选地,还可以按与保护性胶体的混合物使用乳化剂。适合的保护性胶体包括部分水解的聚乙酸乙烯酯、聚乙烯基吡咯烷酮、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、淀粉、蛋白质、聚(甲基)丙烯酸、聚(甲基)丙烯酰胺、聚乙烯基磺酸、蜜胺-甲醛磺酸盐、萘-甲醛磺酸盐、苯乙烯-马来酸和乙烯基醚-马来酸共聚物。如果使用保护性胶体,则基于单体的总量,优选按 3-5wt% 的量使用它们。保护性胶体可以最初在聚合开始之前进料或可以计量加入。然而,应该确保保护性胶体的使用不损害在 THF 中的溶解性和所得的比粘度。因此,保护性胶体的使用一般不是优选的。

[0095] 用常用于乳液聚合的引发剂进行引发。适合的有机引发剂是例如,氢过氧化物例如氢过氧化叔丁基或氢过氧化枯烯。适合的无机引发剂是过氧化氢和过氧二硫酸的碱金属盐和铵盐,特别是过氧硫酸氢钠、过氧硫酸氢钾或过氧硫酸氢铵。所提及的引发剂可以单独地使用或与一种或多种还原组分结合地使用。

[0096] 引发剂的优选的氧化还原配伍剂是具有两个氧化态的过渡金属盐,例如硫酸铁和 / 或硫酸铁铵。当使用附加的还原组分,例如亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐、抗坏血酸、异抗坏血酸和甲醛次硫酸钠时,催化痕量的过渡金属一般足以触发聚合,例如按基于单体的重量, 10ppm。没有这些组分,一般要求更高浓度的过渡金属,例如按重量 100ppm。

[0097] 引发剂可以最初进料或计量加入。此外,还可能最初进料一部分引发剂和 / 或引

发剂体系的一种组件和计量加入其余部分或其它组分。优选后一种情况。

[0098] 当打算获得高比粘度的聚合物时,单体与引发剂的摩尔比一般选择在尽可能高的水平。另一方面,引发剂的所要求的最低量由可靠和均匀的聚合和抑制期的长度的要求决定。这种最低量取决于单体质量、阻聚剂的含量和工艺条件,例如隔氧的完成度。它可以容易地通过本领域技术人员利用实验确定。

[0099] 单体与引发剂的摩尔比优选是 $1 \times 10^3 : 1-5 \times 10^6 : 1$,特别是 $1 \times 10^4 : 1-2 \times 10^6 : 1$ 。

[0100] 单体与还原组分的摩尔比同样优选是 $1 \times 10^3 : 1-5 \times 10^6 : 1$,特别是 $1 \times 10^4 : 1-2 \times 10^6 : 1$ 。

[0101] 聚合优选通过间歇法进行。聚合温度一般为 $0-40^\circ\text{C}$,优选 $0-20^\circ\text{C}$,特别是 $0-10^\circ\text{C}$ 。聚合应该在排除氧的情况下,优选在惰性气氛中进行。为此,连续地将惰性气体例如氮气引入含反应混合物的容器。应该确保反应混合物在适合的搅拌器帮助下的良好混合。

[0102] 在该优选的实施方案中,反应容器中的初始进料包含水、缓冲体系、阴离子型乳化剂、第一引发剂组分和(甲基)丙烯酸酯单体,特别是 EHMA。

[0103] 优选通过调节混合物到聚合温度来启动聚合并计量加入第二引发剂组分(优选溶于水)。该溶解的引发剂的添加时间一般为 $5-20\text{h}$ 。在添加结束之后,有可能继续用非离子型乳化剂稳定化。

[0104] 一般而言,将单体聚合至至少 $95.0\text{wt}\%$,特别是至少 $99\text{wt}\%$ 的转化率,在每种情况下基于单体的总重量。

[0105] 当聚合完成时,可以通过一般常用的物理方法(例如过滤、离心分离)从水分散体中除去(甲基)丙烯酸酯均聚或共聚物。一般而言,聚合物的除去之前冠以凝结步骤,例如之前冠以电解质添加。

[0106] 所制备的高分子量(甲基)丙烯酸酯可以以水分散体形式直接地用作增稠剂或用作原油和/或矿物油馏分的减阻剂。

[0107] 随后的实施例旨在说明本发明,而不将本发明限制到它们。

[0108] 实施例

[0109] 实施例 1

[0110] 通过间歇法制备甲基丙烯酸 2-乙基己酯

[0111] 最初向具有搅拌器、蒸汽加热器、蒸馏柱和冷凝器的 12m^3 搅拌釜反应器中加入 4200kg 2-乙基己醇、 5000kg 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、 0.840kg 作为抑制剂的氢醌一甲基醚和 28kg 作为催化剂的四异丙基钛酸酯,搅拌它们同时不断地引入空气($14\text{m}^3/\text{h}$)。为了使柱稳定,在整个反应阶段内,将总共 160kg 含 0.2kg 氢醌一甲基醚的 MMA 计量加入柱回流中。将该混合物加热到沸腾温度(在大约 90°C 开始),在此过程中,最初在完全回流下操作该柱。一旦柱顶部的温度降到小于 70°C ,就采用可变回流比($2 : 1-10 : 1$)抽出所形成的甲醇-MMA 混合物。在大约 3 小时且除去大约 1200 升甲醇-MMA 混合物之后,反应很基本地完成(转化率 $> 90\%$)。由于低沸点组分的除去,产物温度上升到 116°C 。

[0112] 直至 130°C 的产物温度,随后采用 $1 : 2$ 的回流比在标准压力下在大约 2 小时的期间内抽出过量的 MMA。

[0113] 此后,在调节的真空($1000-30$ 毫巴)下在 120°C 的恒定底部温度下并且在没有回

流下完全地除去残存的 MMA。在真空阶段中将空气引入降低到 $4\text{m}^3/\text{h}$ 。当在 30 分钟的期间内在充分真空下不再获得 MMA 蒸馏物时,中断真空(持续时间大约 2 小时)。

[0114] 随后用 2.5kg Irganox 1076 使容器内容物稳定,该内容物由含催化剂的甲基丙烯酸 2-乙基己酯(2-乙基己基 MA)构成,并采用 1 : 10 的回流比在最可能的真空(大约 30 毫巴)和 130°C - 140°C 的平均底部温度下蒸馏出 2-乙基己基 MA。维持 $4\text{m}^3/\text{h}$ 的空气引入;在大约 2 小时之后完成蒸馏步骤。

[0115] 具有大约 800kg 的底部残渣,获得具有以下组成的 4900kg 纯酯(通过气相色谱测定):

[0116] 2-乙基己基 MA :99.4%

[0117] 2-乙基己醇 :0.17%

[0118] MMA :0.1%

[0119] 实施例 2

[0120] 通过间歇法制备甲基丙烯酸 2-乙基己酯

[0121] 最初向具有搅拌器、蒸馏柱和冷凝器的 20m^3 搅拌釜反应器中加入 8030kg 甲基丙烯酸甲酯(MMA)、7890kg 2-乙基己醇、364g 氢醌一甲基醚和 36g 作为抑制剂的 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基、以及 90kg 作为催化剂的 2-乙基己基钛酸酯,并在恒定引入由 95% N_2 和 5% O_2 组成的气体混合物($10\text{m}^3/\text{h}$)的同时进行搅拌。

[0122] 为了使柱稳定,在整个反应阶段内,将总共 908kg 含 908g 氢醌一甲基醚和 90g 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧基的 MMA 计量加入柱回流物中。将该混合物加热到沸腾温度(大约 100°C)。在 1 : 1 的恒定回流比下,抽出形成的甲醇-MMA 混合物。在反应阶段期间,连续地将 2800kg MMA 计量加入反应器。在大约 3h 之后,反应很基本地完成。

[0123] 直至 130°C 的产物温度,随后在 0.2 : 1 的回流比下抽出过量的 MMA;连续地将压力降低至 40 毫巴。将真空阶段中的气体混合物引入降低到 $5\text{m}^3/\text{h}$ 。当在 110°C 或更高的底部温度下达到 40 毫巴的压力时(大约 3h),中断真空。随后将釜内容物冷却到 80°C 并泵送入中间釜。

[0124] 将粗产物从该中间釜泵出到薄膜式蒸发器中。在 5 毫巴的压力下在那里除去纯产物。使该产物冷凝并在釜中收集。

[0125] 获得了具有以下组成的纯产物(通过气相色谱测定):

[0126] 2-EHMA 99.1%

[0127] 2-乙基己醇 0.3%

[0128] MMA 0.5%

[0129] 实施例 3

[0130] 通过连续法制备甲基丙烯酸 2-乙基己酯

[0131] 在由串联连接的三个搅拌釜(每一个容量 2.1m^3)构成的搅拌釜组中连续地制备甲基丙烯酸 2-乙基己酯,该搅拌釜组包括用于除去所形成的甲醇-甲基丙烯酸甲酯混合物的第一柱单元和用于除去低沸点组分的第二柱单元。为该搅拌釜组连续地供应 $7001/\text{h}$ 2-乙基己醇、 $6001/\text{h}$ 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 $15\text{kg}/\text{h}$ 2-乙基己基钛酸酯在 MMA 中的 50% 溶液,该溶液已经用 525ppm 氢醌一甲基醚稳定化。还经由反应阶段 1 向该体系中计量加入 $151/\text{h}$ 的 3.5% 氢醌一甲基醚。

- [0132] 在每种情况下为各个反应阶段供应 450l/h 新鲜空气的稳定化空气。
- [0133] 经由柱底部将该搅拌釜的已经在第一蒸馏柱中清除去甲醇的蒸气供给第一搅拌釜。
- [0134] 在这些反应条件（压力 500 毫巴）下，在第一搅拌釜中建立 107℃ 的反应温度。反应温度在第二搅拌釜中是 125℃，在第三搅拌釜中是 136℃。
- [0135] 经由具有循环蒸发器的第一蒸馏柱以 240l/h 的速度将所形成的甲醇作为甲醇-MMA 混合物连续地抽出。将第一反应容器的排出物连续通入第二反应容器，并且将第二反应容器的排出物通入第三反应容器。
- [0136] 连续地将第三反应容器的排出物供给低沸物柱的薄膜式蒸发器，其中未转化的 2-乙基己醇、MMA 和甲醇作为馏出物（350l/h）被抽出并送回到第一蒸馏柱。
- [0137] 该低沸物柱的底部排出物是 1000kg/h 并且具有以下组成：98.1% 甲基丙烯酸 2-乙基己酯、1.0% MMA 和 0.7% 2-乙基己醇和少量的高沸物和反应物。
- [0138] 甲基丙烯酸 2-乙基己酯的乳液聚合
- [0139] 在每种情况下通过乳液聚合将根据实施例 1-3 制备的甲基丙烯酸 2-乙基己酯聚合。
- [0140] 为此，利用 Ultra-Turrax 在 4000r pm 下保持 3 分钟将所制备的 400g 甲基丙烯酸 2-乙基己酯与以下物质加工成乳液：
- [0141] 18g 月桂基硫酸钠
- [0142] 0.6g 在 50g 蒸馏水中的 $K_3PO_4 \cdot 3H_2O$
- [0143] 0.6g 在 50g 蒸馏水中的 KH_2PO_4
- [0144] 0.06g 在 50g 蒸馏水中的过氧硫酸氢铵（APS）
- [0145] 373g 蒸馏水。
- [0146] 将该乳液转移至聚合容器的初始进料中，该聚合容器被冷却到 5℃ 的循环温度。同时地，将氮气引入在 100rpm 下搅拌的反应混合物。随后，在 20 小时内计量添加 0.072g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 在 100g 蒸馏水中的溶液。在进料结束之后，添加在 24g 蒸馏水中的 24g Triton X 305 (70% 浓度) 随后，让该分散体滤过具有 0.09mm MW 的不锈钢丝网织物。
- [0147] 基于 DIN 51562 在作为溶剂的 THF 中测定比粘度 $\eta_{spec/c}$ 。浓度经选择以致获得 1.1-1.2 的相对粘度。采用得自 Beckman Coulter 的 N5Submicron Particle Size Analyzer 根据制造商的指导测定为 r_{N5} 值的颗粒半径。
- [0148] 单体和由该单体获得的聚合物分散体的分析数据可以从随后的表取得：

BHMA 表征和所得的均聚物

单体 实施例	空气/O ₂ 含量 (%) 基于制剂	总 O ₂ 输入 [l/Kg BHMA] 包括脱气					
1	18	2.4					
2	5	0.2					
3	18	0.2					
所用的单体的稳定化				所得聚合物 分散体的表征			
实施例	HQME [ppm]	Tempol [ppm]	TempolMA* [PPM]	在 THF 中的 $\eta_{\text{spec/c}}$ [ml/g]	τ_{N5} [nm]	干含量 [%]	pH
1	23.5	-	-	715	66	39.7	7.1
2	10	< 1	4.5	1464	52	39.6	7.2
3	1	< 1	< 1	1369	69	39.6	7.2

* TempolMA 是在酯交换中由于 Tempol 与甲基丙烯酸甲酯的反应不可避免形成的转化产物。

[0149]