



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101024705 B

(45) 授权公告日 2012. 06. 20

(21) 申请号 200710091372. X

C07C 67/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2002. 02. 15

C07C 67/303 (2006. 01)

(30) 优先权数据

10107366. 6 2001. 02. 16 DE

10131260. 1 2001. 06. 29 DE

10161010. 6 2001. 12. 12 DE

(62) 分案原申请数据

02805099. 1 2002. 02. 15

(73) 专利权人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 R·诺埃 H·希布斯特

K·哈尔布里特 M·马斯-布伦纳

B·布瑞特沙伊德尔 G·凯贝尔

K·马松内 A·萨尔登 K·艾贝勒

E·J·伯格纳 F·黑泽

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C08K 5/09 (2006. 01)

C07C 51/567 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 0078704 A1, 2000. 12. 28, 全文.

WO 0078853 A1, 2000. 12. 28, 全文.

CN 1246115 A, 2000. 03. 01, 全文.

US 5430184 A, 1995. 07. 04, 全文.

JP 6032788 A, 1994. 02. 08, 全文.

US 2794811 A, 1957. 06. 04, 全文.

US 3308086 A, 1967. 03. 07, 全文.

审查员 贺芳

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

环己烷二羧酸及其衍生物的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种制备环己烷二羧酸或其衍生物例如酯和 / 或酐的方法, 包括在凝相中将二烯 / 马来酸酐混合物、特别是丁二烯 / 马来酸酐混合物或马来酸酐与 C5 二烯的混合物进行反应, 得到烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐; 形成酯, 随后进行氢化, 得到相应的环己烷二羧酸衍生物。本发明还涉及按照本发明方法制备的环己烷二羧酸或其衍生物作为增塑剂用于塑料的用途。

1. 混合物,其含有至少降冰片烷-2,3-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸和3-甲基环己烷-1,2-二羧酸或这些羧酸的衍生物,其中所述混合物可通过包括以下步骤(1)-(3)的方法制得:

(1) 在凝相中转化马来酸酐和包含环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯作为C5二烯的C5馏分的混合物,得到包含5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐和3-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐的混合物;

(2) 由所述环己烯二羧酸酐形成酯;

(3) 氢化步骤(2)的所述环己烯衍生物,得到相应的环己烷衍生物;或

(1) 在凝相中转化马来酸酐和包含环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯作为C5二烯的C5馏分的混合物,得到包含5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐、4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐和3-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐的混合物;

(2) 氢化所述环己烯二羧酸酐,得到环己烷二羧酸酐;

(3) 由所述环己烷二羧酸酐形成酯。

2. 权利要求1的混合物,特征在于来自裂解工艺的C5馏分用作C5二烯。

3. 权利要求1或2的混合物作为增塑剂用于塑料的用途,其中塑料是聚氯乙烯或聚乙烯醇缩丁醛。

4. 权利要求1或2的混合物,其中所述降冰片烷-2,3-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸和3-甲基环己烷-1,2-二羧酸的衍生物是各环己烷二羧酸的异壬基酯或2-乙基己基酯。

环己烷二羧酸及其衍生物的制备方法

[0001] 本申请是根据专利法实施细则第 42 条提出的分案申请,其原申请是于 2002 年 2 月 15 日提交的申请号为 02805099.1、名称为“环己烷二羧酸及其衍生物的制备方法”的申请。

[0002] 本发明涉及一种环己烷二羧酸及其衍生物例如酯和 / 或酐的制备方法,包括二烯 / 马来酸酐混合物、特别是丁二烯 / 马来酸酐混合物或马来酸酐和至少一种 C5 二烯的混合物在凝相中反应,得到烷基取代或未取代的环己烷二羧酸酐。

[0003] 本发明还涉及按照本发明制备的烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物,包括一种或多种的混合物,以及根据本发明制备的反应产物、即所得的烷基取代或未取代的环己烷二羧酸化合物、特别是环己烷二羧酸酯作为塑料制品、特别是聚氯乙烯 (PVC) 和聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 中的增塑剂的用途。

[0004] 迄今为止,正如 FR-A2397131 中所述,邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸二丁酯、二辛酯或二异壬酯经常作为塑料例如 PVC 中的增塑剂使用。但是,最近据称它们对健康有害,并且其在塑料例如在玩具制造中的用途正面临日益增加的批评并在一些国家已被禁止使用。动物实验已经显示,邻苯二甲酸酯会引起过氧化物酶体增殖,而对大鼠和小鼠的长期研究表明,过氧化物酶体正是引起肝肿瘤的原因。

[0005] 一些环己烷 -1,2- 二羧酸酯作为增塑剂的用途同样可以从现有技术获知。例如,环己烷二羧酸二甲酯或二乙酯 (DE-A2823165) 和环己烷 -1,2- 二羧酸二 -2- 乙基己酯 (DE-A1263296) 在塑料中作为增塑剂的用途已有描述。

[0006] PCT/EP98/08346 公开了环己烷多羧酸及其衍生物可以用作增塑剂。在这方面,公开了环己烷多羧酸及其衍生物的密度和粘度低于迄今主要用作增塑剂的邻苯二甲酸酯,并且当与使用相应的邻苯二甲酸酯作为增塑剂比较时,这些化合物尤其使塑料具有更好的低温柔性。PCT/EP98/08346 也公开了环己烷多羧酸及其衍生物的干混合处理性能好于相应的邻苯二甲酸酯和这些化合物,因此由于明显较低的粘度而在增加的生产速度方面以及在增塑溶胶处理方面具有优点。

[0007] EP-A0603825 涉及一种通过使用负载的钨催化剂氢化对苯二甲酸制备环己烷 -1,4- 二羧酸的方法,使用的载体是氧化铝、二氧化硅或活性碳。

[0008] DE-A19977977.2 公开了环己烷多羧酸及其衍生物作为塑料的增塑剂的用途,而且没有明显的生物过氧化物酶体增殖,即认为是毒理学上无害的。

[0009] DE-A19927978.0 涉及通过在催化剂存在下与含氢气体接触,氢化相应的间苯二甲酸酯和对苯二甲酸酯而制备的环己烷 -1,3- 和 -1,4- 二羧酸酯,所述催化剂具有至少一种元素周期表中第八族过渡金属,其单独或与至少一种元素周期表中第一族或第七族过渡金属一起作为活性金属,负载在载体上。其中同样提及了作为增塑剂的用途。

[0010] 原则上,选择的降冰片烷 (norbornan)-2,3- 二羧酸、4- 甲基环己烷 -1,2- 二羧酸和 3- 甲基环己烷 -1,2- 二羧酸是从例如 JP2000-034492、JP70-11074、JP71-73342、JP 52-95025 或 JP71-38205 中获知的。基于具有 6-28 个碳原子的甲基环己烷 -1,2- 二羧酸酯至今只作为聚烯烃的增塑剂描述过,例如参见 JP63-06252。降冰片烷 -2,3- 二羧酸与作为

醇组分的正辛醇或 2-乙基己醇形成的酯仅描述用于 PVC (S. Matsuda, S. Kikkawa, Kogyo Kagaku Zasshi (1959) 62, 1838-1841)。

[0011] 毒理学上无害的增塑剂对用于制备日用品的塑料尤其重要。特别是聚氯乙烯用于制备许多日常用品, 包括儿童玩具。

[0012] 迄今用于制备环己烷羧酸衍生物的所有方法都基于以下的邻苯二甲酸酯的氢化作用。这种方法增加了一个制备增塑剂的反应阶段并使产品更加昂贵。

[0013] 因此, 本发明的一个目的是首先提供一种制备烷基取代或未取代的环己烷二羧酸酯或其衍生物的方法, 并且该方法可以使用廉价的容易大量得到的原材料。

[0014] 我们发现这一目的可以通过一种制备烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物的方法实现, 所述方法包括以下步骤 (1) 到 (3) :

[0015] (1) 在凝相中转化二烯 / 马来酸酐混合物, 得到烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐 ;

[0016] (2) 由烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐形成酯 ;

[0017] (3) 氢化步骤 (2) 的烷基取代或未取代的环己烯衍生物, 得到相应的环己烷衍生物 ;

[0018] 或

[0019] (1) 在凝相中转化二烯 / 马来酸酐混合物, 得到烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐 ;

[0020] (3) 氢化烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐, 得到环己烷二羧酸酐 ;

[0021] (2) 由烷基取代或未取代的环己烷二羧酸酐形成酯。

[0022] 其中以及在本发明的范围内, 烷基取代的环己烷二羧酸酐是在脂族环上具有烷基取代基的环己烷衍生物, 或与烷基残基、即双环结构桥连的环己烷衍生物。

[0023] 在本发明的范围内, 优选环己烷二羧酸是未取代的或具有甲基取代基。

[0024] 根据本发明, 甲基取代基也可以是亚甲基桥。

[0025] 二烯优选是少于 10 个碳原子、特别是少于 6 个碳原子的二烯, 特别优选丁二烯或具有 5 个碳原子的二烯。按照本发明, 合适的二烯是具有共轭双键的二烯。具有分离双键的二烯在本发明反应条件下不反应。

[0026] 因此, 在本发明特别优选的实施方案中, 本发明涉及一种制备环己烷二羧酸或其衍生物的方法, 包括以下步骤 (1)-(3) :

[0027] (1) 在凝相中转化丁二烯 / 马来酸酐混合物, 得到环己烯二羧酸酐 ;

[0028] (2) 从环己烯二羧酸酐形成酯 ;

[0029] (3) 氢化步骤 (2) 中的环己烯衍生物, 得到相应的环己烷衍生物 ;

[0030] 或

[0031] (1) 在凝相中转化丁二烯 / 马来酸酐混合物, 得到环己烯二羧酸酐 ;

[0032] (3) 氢化环己烯二羧酸酐, 得到环己烷二羧酸酐 ;

[0033] (2) 从环己烷二羧酸酐形成酯。

[0034] 该方法的优点是在步骤 (1) 的反应中使用一种粗马来酸酐溶液和一种粗丁二烯混合物, 其中包括副产物和惰性组分, 例如氮、氧或正丁烷或异丁烷, 并因此省去了用于得到纯丁二烯和纯马来酸酐的处理步骤。

[0035] 在另一个优选实施方案中,本发明涉及一种制备烷基取代的环己烷二羧酸或其衍生物的方法,包括以下步骤(1)-(3):

[0036] (1) 在凝相中转化马来酸酐和至少一种 C5 二烯的混合物,得到烷基取代的环己烯二羧酸酐;

[0037] (2) 由烷基取代的环己烯二羧酸酐形成酯;

[0038] (3) 氢化步骤(2)中的烷基取代的环己烯衍生物,得到相应的环己烷衍生物;

[0039] 或

[0040] (1) 在凝相中转化马来酸酐和至少一种 C5 二烯的混合物,得到烷基取代的环己烯二羧酸酐;

[0041] (3) 氢化烷基取代的环己烯二羧酸酐,得到环己烷二羧酸酐;

[0042] (2) 由烷基取代的环己烷二羧酸酐形成酯。

[0043] 根据本发明,“环己烷二羧酸及其衍生物”包括各自的环己烷二羧酸本身和其衍生物,并特别提及环己烷二羧酸的单酯或二酯,以及酐。使用的酯是烷基、环烷基和烷氧基烷基酯,其中烷基、环烷基和烷氧基烷基一般包括 1-30 个碳原子,优选 2-20 个碳原子,和特别优选 3-18 个碳原子,以及可以是支链或直链的。

[0044] 合适的粗丁二烯混合物是主要由烃组成的含丁二烯的混合物,除丁二烯之外的烃在工艺步骤(1)的条件下是惰性的。

[0045] 这些惰性烃的例子是烷烃、单烯烃、环烷烃、苯和二烷基苯,例如丙烷、正丁烷、2-甲基丙烷、1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯、异丁烯、环己烷、苯、甲苯和二甲苯。

[0046] 在该粗丁二烯混合物中,丁二烯的比例一般没有下限,但是,例如在工艺步骤(1)中,出于时空收率的原因,在这些混合物中丁二烯的含量一般需要尽可能高。另一个可控制粗丁二烯混合物中丁二烯含量的因素是在工艺步骤(1)后保留的烃流的组成:例如,如果希望工艺步骤(1)的反应之后的烃流实际不含丁二烯,则应该相应调整所用混合物中丁二烯的含量。

[0047] 这些粗丁二烯混合物优选包含 20-95%重量、特别是 40-50%重量的丁二烯。

[0048] 成本特别低的粗丁二烯混合物是已知的粗 C₄ 馏分,其丁二烯含量一般是 40-50%重量。该馏分是工业大量制备的(参见例如 K. Weissemel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Weinheim, 第 5 版,1998, 和 FR-A1343169, DE-A1443362 和 DE-A1468843)。使用粗 C₄ 馏分,可以以得到的烃流实际上不含丁二烯的方式进行工艺步骤(1)。该烃流的组成与已知的一般通过从裂化器的 C₄ 馏分中萃取丁二烯的其它方法得到的萃余液 I 相同,所以该烃流可以用作萃余液 I 的替代品。

[0049] 众所周知,一般而言,与 C₄ 馏分的其它组分形成共沸物使得不可能采用蒸馏从 C₄ 馏分中分离丁二烯,所以需要复杂的方法从这些 C₄ 馏分中萃取丁二烯。

[0050] 工艺步骤(1)本身也提供了一种从含丁二烯的烃混合物、特别是从 C₄ 馏分中除去丁二烯的新方法(参见 K. Weissemel, H.-J. Apre, Industrielle Organische Chemie, VCH Weinheim, 第 5 版,1998)。

[0051] 因此,本发明的工艺步骤(1)也是一种从含丁二烯的烃流中分离丁二烯的方法,其中烃流与马来酸酐反应并将得到的环己烯二羧酸酐从剩余的烃流中分离。

[0052] 在本发明的一个优选实施方案中,用于步骤(1)反应的丁二烯/马来酸酐混合物

是通过包括氧化含正丁烯或丁二烯或其混合物的物流的方法得到的。

[0053] 对于本发明目的而言,优选使用的丁二烯是 1,3-丁二烯。但是,根据本发明,用于步骤 (1) 反应的丁二烯 / 马来酸酐混合物也可以通过包括氧化含正丁烷的物流的方法得到。

[0054] 对于本发明目的而言,包含正丁烯或丁二烯或其混合物的物流优选是萃余液流的 C_4 馏分。其例子是具有以下构成的混合物:10-90%重量的丁烷,10-90%重量的丁烯,其中丁烯馏分可具有以下组成:0-100%重量、特别是 0-80%重量、特别优选 0-50%重量的 1-丁烯,0-100%重量、特别是 0-80%重量、特别优选 0-50%的顺-2-丁烯,0-100%重量、特别是 0-80%重量、特别优选 0-50%重量的反-2-丁烯,0-10%重量的异丁烯,并且此时物流还可以包括少量的、例如 0-20%重量、特别是 0-10%重量的其它烃,特别是 C_5 烃。此外还可以使用纯正丁烯或者纯正丁烯和丁二烯的混合物。

[0055] 特别优选使用的原料已知是在分离出大部分异丁烯后从裂化器的 C_4 馏分获得的萃余液 II,即含正丁烯的 C_4 烃混合物。但是,除去任何已存在的丁二烯并不是本发明方法的基本要求。所以不需要进一步的纯化步骤。

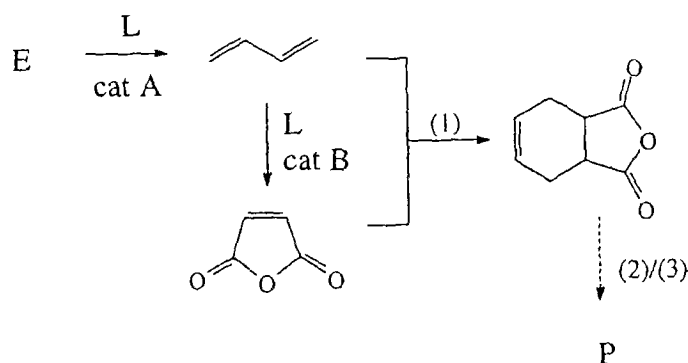
[0056] 对本发明目的而言,特别使用富含正丁烯的物流,其含有至少 60%重量、特别是至少 80%重量的正丁烯和相对少量的正丁烷和异丁烷以及其它烃。

[0057] 所以,可以通过使用各种催化剂和选择反应条件,实现对氧化含正丁烯或丁二烯或其混合物的物流的真正控制。

[0058] 根据本发明,用于得到步骤 (1) 反应中的丁二烯 / 马来酸酐混合物方法的例子包括氧化正丁烯以得到丁二烯。根据本发明,可以在氧化后通过向粗丁二烯中加入马来酸酐 (MA),得到步骤 (1) 反应的丁二烯 / 马来酸酐混合物。

[0059] 在一个优选的实施方案中,本发明提供了一种制备环己烷二羧酸或其衍生物的方法,该方法按照以下路线 (I) 进行:

[0060]



[0061] 路线 (I),

[0062] 其中在路线 (I) 中,E 是正丁烯 (萃余液),L 是空气,cat A 是催化剂体系 A,cat B 是催化剂体系 B,和 P 是环己烷-1,2-二羧酸酯。

[0063] 本发明方法的步骤 (1) 到 (3) 在此处的反应路线中注明,也包括在以下反应路线的范围内。

[0064] 丁烯在催化剂体系 A(cat A)、例如组成为 $(Fe,Co)-Mo-O+Bi-W-O$ 的催化剂上得到丁二烯的反应可以以 85-90%的较高的丁二烯收率进行。US4,595,788 和 US4,547,615 描述了制备丁二烯或共轭二烯的方法。通过在含正丁烯的 C_4 混合物的反应中使用基于钼、铋

或镍的催化剂,可以以高于80%的收率得到丁二烯。正如比较实验所示,这些反应除丁二烯以外也产生少量马来酸酐(1-10%)。

[0065] 因为丁二烯是用于步骤(1)的反应,所以丁二烯中MA的含量不是破坏性的。这使得得到丁二烯(在随后反应中作为原始材料)的脱氢反应能够以特别节省成本的方式和高的丁烯转化率进行,并伴有额外得到的MA,例如通过反应路线(III)的方法。

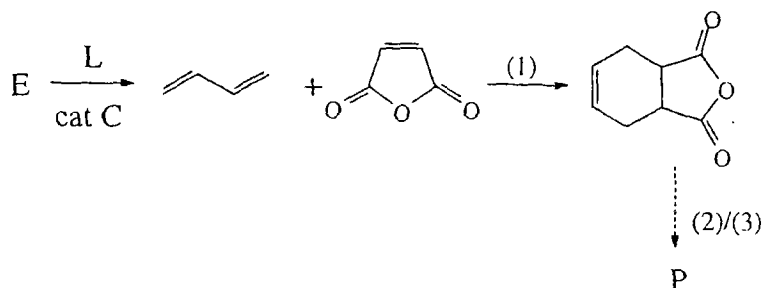
[0066] 在本发明的一个优选实施方案中,用于制备丁二烯/马来酸酐混合物的正丁烯是通过包括氧化含正丁烷的物流的方法而得到的。

[0067] 也可以从直链丁烯或含丁烯的原料开始,以合适的混合比得到丁二烯和MA的混合物。

[0068] 因此,本发明还提供了一种制备环己烷二羧酸或其衍生物的方法,其中用于步骤(1)反应的丁二烯/马来酸酐混合物是通过包括氧化正丁烯以得到丁二烯/马来酸酐混合物的方法得到。

[0069] 在另一优选实施方案中,本发明提供了一种制备环己烷二羧酸或其衍生物的方法,按照以下路线(II)进行:

[0070]



[0071] 路线(II),

[0072] 其中在路线(II)中,E是正丁烯(萃余液),L是空气,cat C是催化剂体系C,和P是环己烷-1,2-二羧酸酯。

[0073] 该催化剂体系C(cat C)是适合于催化正丁烯反应得到丁二烯/马来酸酐混合物的催化剂体系。

[0074] MA和丁二烯的粗混合物随后可以在步骤(1)中,在用作MA吸附介质的高沸点惰性溶剂中反应。

[0075] 马来酸酐(MA)和丁二烯中间体的混合物可以在温和的反应条件下,通过在各种多相催化剂上氧化不饱和正C₄烃而得到。反应条件和催化剂之间的合适平衡允许得到丁二烯和MA。有关合适条件和催化剂的描述的例子参见K. Weissermel, H.-J. Arpe, "Industrielle Organische Chemie",第4版,1994,VCH Weinheim。

[0076] 丁二烯产生马来酸酐的进一步反应是在第二催化剂体系B(cat B)例如SbMo_{3.06}Ti_{0.6}Nb_{0.1}Sn_{0.8}O_x/TiO₂上进行的。任何存在于进料中的马来酸酐不是破坏性的,并且继续存在于产物流中而没有分解。因此,可以通过使用以下步骤得到较高的总收率:丁烯在第一催化剂体系A上反应得到丁二烯,然后在第二催化剂体系B上反应,产物流中丁二烯和MA的比例进而得以调节。

[0077] 例如,DE2813424描述了用于氧化丁二烯得到马来酸酐的适合条件,使用的催化剂包括铈和钼的氧化物。

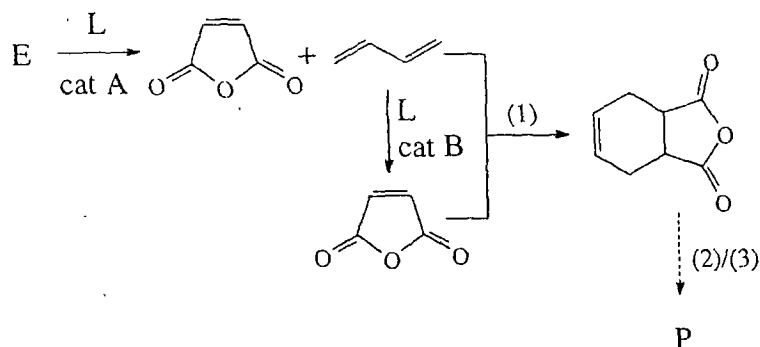
[0078] MA 是通过在高沸点惰性溶剂中进行吸附,而以粗溶液形式从反应器流出物中得到的。吸附温度优选在 55℃ 以上,以避免 MA 结晶(熔点 55℃)。低沸点组分(丁二烯、副产物、水蒸汽、二氧化碳)很难有任何吸附,并且这些组分可以例如通过压力摆动吸附/温度摆动吸附(PSA/TSA),容易地从废气中回收。

[0079] 但与由 C₄ 烃制备 MA 的工业方法相反,该物流并未用作气相氧化的进料以增加 MA 收率。相反,对本发明目的而言,低沸点物的粗混合物(主要包括丁二烯,还包括其它烯烃和丁烷)是用于步骤(1)反应的适合原料,步骤(1)的反应是与粗 MA 溶液的第尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应。粗混合物可以在用于 MA 吸附的惰性溶剂中与 MA 反应。得到的第尔斯-阿尔德产物是环己烷二羧酸酐。进行步骤(1)反应的适合条件可以参照例如“OrganicSyntheses”, Coll. Vol. IV, 1963, J. Wiley&Sons, New York。

[0080] 本发明方法的另一实施方案包括氧化脱氢含正丁烯的混合物,以得到基本上由丁二烯和一些 MA 副产物组成的物流。在含有丁二烯和少量 MA 的混合物中,一个子料流在第二氧化反应中反应得到 MA,子料流比例是步骤(1)反应所需要的。来自第一反应但未进行进一步反应的子料流与来自第二氧化反应的产物流在凝相中在步骤(1)反应得到环己烯二羧酸酐。第一氧化反应的排出物可以以气体形式进入第二氧化反应,被进一步氧化。在第二氧化反应之后,MA 随后通过在高沸点惰性溶剂中吸收,作为粗溶液从反应流出物中得到。随后将包含来自第一氧化反应并且未进行进一步反应的气体丁二烯的子料流引入 MA 在高沸点溶剂中的粗溶液。步骤(1)的反应可以使用所得粗产物的混合物直接进行。

[0081] 特别地,本发明的另一实施方案提供了一种制备环己烷二羧酸或其衍生物的方法,通过下面的路线(III)进行:

[0082]



[0083] 路线(III),

[0084] 其中在路线(III)中,E是正丁烯(萃余液),L是空气,cat A是催化剂体系A,cat B是催化剂体系B,和P是环己烷-1,2-二羧酸酯。

[0085] 在本发明的另一实施方案中,在步骤(1)的反应之前,将丁二烯/马来酸酐混合物进行处理。对于本发明目的而言,处理的一个例子是除去副产物,或者特别是富集某一种组分,得到适于步骤(1)反应的组分的化学计量比。

[0086] 但是根据本发明,在步骤(1)反应之前,丁二烯/马来酸酐混合物不进行任何处理同样是可行的。

[0087] 根据本发明,还可以将由粗丁二烯和粗马来酸酐得到的丁二烯/马来酸酐混合物用于步骤(1)反应。对本发明目的而言,粗丁二烯和粗马来酸酐优选是分别含有至少 60% 重量、特别是至少 80% 重量的丁二烯和马来酸酐的物流。

[0088] 根据本发明就地制备丁二烯并直接在步骤 (1) 中反应,可以避免复杂地使用控制性释放的储存化合物,所述化合物在用于反应的反应介质中释放二烯,例如在 DE1082908 中描述了这样的情况,即需要使用储存化合物以避免使用很容易聚合的纯二烯。

[0089] 在本发明的范围内,除丁二烯之外的二烯可以是 C5 二烯,即具有 5 个碳原子的二烯。除了纯 C5 二烯之外,也可以使用各种二烯的混合物。根据本发明,例如,按照步骤 (1) 将 C5 馏分插入第尔斯-阿尔德反应。C5 馏分是各种 C5 烃的混合物,例如从裂解长链烃得到的那些。使用 C5 馏分的优点在于避免了耗时并昂贵地纯化各 C5 二烯的操作。因此,本发明在优选实施方案中还涉及一种制备烷基取代的环己烷二羧酸或其衍生物的方法,其中来自裂解工艺的 C5 馏分作为 C5 二烯使用。

[0090] 在按照步骤 (1) 使用马来酸酐 (MA) 的第尔斯-阿尔德反应中,只有属于二烯的环戊二烯、异戊二烯和间戊二烯,即共轭二烯,是那些进行反应的 C5 馏分的 C5 烃。例如在裂化器的 C5 馏分中,含有:5-30%重量、优选 10-25%重量、特别是 15-20%重量、优选 17%重量的环戊二烯,所述环戊二烯可以部分地是二环戊二烯的形式;5-25%重量、优选 10-20%重量、特别是 12-18%重量、优选 15%重量的异戊二烯;以及约 5-25%重量、优选 10-20%重量、特别是 8-12%重量、优选 10%重量的间戊二烯。此外,C5 馏分可以包括在本发明反应条件下呈惰性的其它化合物。C5 馏分可以包括例如正戊烷、异戊烷、异戊烯、2-戊烯或甲基丁烯,所有组分的总和等于 100%重量。

[0091] 在本发明的范围内,C5 馏分和 MA 之间的第尔斯-阿尔德反应是在自由基聚合抑制剂存在下,在无压力或在反应系统自身压力下于 40-250℃的温度加热进行的。如果 C5 馏分除环戊二烯之外还含有二环戊二烯并且也要进行反应,那么根据本发明,可以在第尔斯-阿尔德反应中使用两步骤方法。在这里,单体二烯首先在低温例如 40-140℃之间与 MA 反应。随后温度上升至 150-250℃,以使二环戊二烯反应。但根据本发明,可以在一个反应器中通过逐步升温而进行非连续反应。但是,在于不同温度下操作的系列反应器或反应器区段中,也可以以同样的方式进行连续反应。适合用于第尔斯-阿尔德的反应器是例如搅拌式反应器或管状反应器。

[0092] 根据本发明,还可以按照步骤 (1),以使得作为二环戊二烯存在的环戊二烯不反应的方式进行 C5 馏分与 MA 的反应。因此,在第尔斯-阿尔德反应中的温度保持低于 140℃。这样的反应工艺导致产物混合物中的 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐的比例降低。

[0093] 未与马来酸酐反应的 C5 馏分的 C5 烃原子可以在步骤 (1) 反应后很容易地分离,例如通过蒸馏分离。

[0094] 在按照步骤 (1) 的 C5 馏分的反应中,得到各种酐的混合物。得到 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐(内型和外型化合物的混合物)、4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐和 3-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐的混合物。其中,在混合物中存在:例如 0-30%重量、优选 10-25%重量、特别优选 15-20%重量的 5-降冰片烯-2,3-二羧酸酐,优选 17%重量(内型和外型化合物的混合物);0-25%重量、优选 10-20%重量、特别是 12-18%重量的 4-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐,优选 15%重量;以及 0-25%重量、优选 10-20%重量、特别是 8-12%重量的 3-甲基-4-环己烯-1,2-二羧酸酐,优选 10%重量。

[0095] 根据本发明,可以将从步骤 (1) 得到的烷基取代的环己烯二羧酸酐的混合物经 MA 和至少一种 C5 二烯的反应进行处理。因此在本发明的框架内,根据步骤 (1) 通过 MA 和至

少一种 C5 二烯反应得到的混合物可以进一步直接反应,或例如,通过蒸馏方法分离为纯化合物。根据本发明,可以用纯化合物进行后续反应。还可以将根据步骤 (1) 的反应得到的混合物进一步反应。

[0096] 在下面,有关环己烯或环己烷二羧酸衍生物的说明是指烷基取代以及未取代的二羧酸衍生物或步骤 (1) 得到的混合物。

[0097] 根据本发明,在步骤 (1) 中得到的环己烯二羧酸酐随后可以被纯化或以粗溶液的形式直接反应。

[0098] 对本发明的目的而言,得到的环己烯二羧酸酐的粗溶液可以在步骤 (2) 中酯化,得到环己烯二羧酸酯。此处,酯的形成可以通过用带有烷基、环烷基或烷氧烷基-残基的醇或其中两种或多种的混合物进行酯化来实现,其中烷基、环烷基和烷氧烷基一般包含 1-30、优选 2-20 以及特别优选 3-18 个碳原子以及可以是支链或直链的。特别地,反应可以使用直链或支链的、具有 1-20 个碳原子的饱和醇,或使用两种此类型的醇的混合物进行。反应按照本领域技术人员已知的方式进行,例如通过 Organikum,第 18 版,1990,Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 中描述的方法。

[0099] 根据本发明,酯化反应特别可以与直链或支链的具有 1-18 个碳原子、优选 4-13 个碳原子、特别优选 8-10 个碳原子的醇进行。醇可以是甲醇、乙醇、直链或支链丙醇、直链或支链丁醇、直链或支链戊醇、直链或支链己醇、直链或支链庚醇、直链或支链辛醇、直链或支链壬醇、直链或支链癸醇、直链或支链十一烷醇、直链或支链十二烷醇、直链或支链十三烷醇、直链或支链十四烷醇、直链或支链十五烷醇、直链或支链十六烷醇、直链或支链十七烷醇、直链或支链十八烷醇和这些醇的混合物。

[0100] 醇可以是例如羰基合成醇, C5-C12 烯烃的加氢甲酰化产物,以及二聚-、三聚-和低聚乙烯的加氢甲酰化产物,二聚-、三聚-和低聚丙烯的加氢甲酰化产物,二聚-、三聚-和低聚-正或异丁烯的加氢甲酰化产物,二聚-、三聚-和低聚-正或异戊烯的加氢甲酰化产物,和二聚-、三聚-和低聚-正或异己烯的加氢甲酰化产物。

[0101] 特别有用的是,例如化学文摘号(以下用 CAS no. 表示)68526-79-4 的己醇混合物、CAS no. 51774-11-9 的庚醇混合物、CAS no. 68526-83-0 的辛醇混合物、CAS no. 91994-92-2 的辛醇混合物、CAS no. 68526-84-1 的 2-乙基-己醇、壬醇混合物、CAS no. 3452-97-9 的壬醇混合物、CAS no. 27458-94-2 的壬醇混合物、CAS no. 93821-11-5 的癸醇混合物、CAS no. 25339-17-7 的癸醇混合物、CAS no. 90604-37-8 的丙基庚醇十一醇混合物、CASno. 90604-37-8 的十二醇混合物、CAS no. 27458-92-0 的十三醇混合物和 CASno. 68526-86-3 的十三醇混合物。

[0102] 在本发明的另一实施方案中,在步骤 (2) 中酯的形成可以通过基于环己烯二羧酸酐自身的二烯的二聚进行。该反应形成了具有 C8 侧链的酯。这样也提供了利用来自预先氧化萃余液的用于本工艺的丁二烯的有用方法。FR1579244 和 JP50-005737 描述了通过丁二烯二聚构建酯侧链的合适反应条件。

[0103] 对于本发明目的而言,在步骤 (2) 中酯的形成可以通过基于环己烷二羧酸酐自身或基于相应羧酸的二烯的加成反应进行。该方法特别用于制备具有 C4 侧链的酯。

[0104] 此时在步骤 (3) 中,环己烯环的氢化与不饱和侧链的氢化在一个反应步骤中一起进行。然后得到反应产物,即相应的环己烷二烷基酯。

[0105] 步骤 (3) 的氢化反应优选在催化剂存在下,使用含氢气体进行。合适的催化剂的例子是与多孔载体材料结合的铂或钯催化剂。步骤 (3) 氢化反应的其它条件在例如 Organikum,第 18 版,1990,Deutscher Verlag der Wissenschaften,Berlin 中给出。对于本发明的氢化反应而言,可以使用例如在 Houben-Weyl“Methods of organic chemistry”(有机化学方法),卷 4/1c 中描述的固定床催化剂、悬浮催化剂和均相氢化催化剂。氢化反应可以根据催化剂,在常压或升高的压力下,于 20-250℃ 的温度进行。

[0106] 其它也特别适合于本发明目的的氢化催化剂是那些在 WO 99/32427 和 DE-A19927978.0 中提及的催化剂。

[0107] 对于本发明另一实施方案的目的而言,也可以在步骤 (1) 后,在步骤 (3) 中开始环己烯二羧酸酐的氢化反应,以产生环己烷二羧酸酐。根据本发明,如上所述,在步骤 (2) 中酯的形成反应生成了环己烷二羧酸酯。

[0108] 使用本发明的方法,一方面可以制备出纯化合物,另一方面,也可以制备出各种烷基取代的环己烷二羧酸或其衍生物的混合物。特别是当在反应步骤 (1) 中使用多于一种 C5 二烯的混合物时,以及通过位于制备工艺中任意位置的分离步骤例如通过蒸馏制备纯化合物。但是,还可以无需分离步骤而进行操作,并且由此得到各种烷基取代的环己烷二羧酸酯或其衍生物的混合物。

[0109] 特别可以采用本发明方法制备降冰片烷-2,3-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸和 3-甲基环己烷-1,2-二羧酸或其衍生物的纯化合物,即,含量 > 90% 重量。按照相同方式,采用本发明方法可以制得含有以下组分的混合物:0-70% 重量、优选 10-65% 重量、特别是 15-60% 重量、特别优选 20-55% 重量的降冰片烷-2,3-二羧酸或其衍生物;0-70% 重量、优选 10-65% 重量、特别是 15-60% 重量、特别优选 20-55% 重量的 4-甲基环己烷-1,2-二羧酸或其衍生物;以及 0-70% 重量、优选 10-65% 重量、特别是 15-60% 重量、特别优选 20-55% 重量的 3-甲基环己烷-1,2-二羧酸,其中混合物各组分的总和是 100% 重量。

[0110] 所以,本发明还涉及通过以下方法得到的烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物,所述方法包括以下步骤 (1)-(3):

[0111] (1) 在凝相中转化二烯 / 马来酸酐混合物,得到烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐;

[0112] (2) 由烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐形成酯;

[0113] (3) 氢化步骤 (2) 的烷基取代或未取代的环己烯衍生物,得到相应的环己烷衍生物;

[0114] 或

[0115] (1) 在凝相中转化二烯 / 马来酸酐混合物,得到烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐;

[0116] (3) 氢化烷基取代或未取代的环己烯二羧酸酐,得到环己烷二羧酸酐;

[0117] (2) 由烷基取代或未取代的环己烷二羧酸酐形成酯。

[0118] 在另一实施方案中,本发明还涉及通过以下方法得到的烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物,所述方法包括以下步骤 (1)-(3):

[0119] (1) 在凝相中转化丁二烯 / 马来酸酐混合物,得到环己烯二羧酸酐;

[0120] (2) 从环己烯二羧酸酐形成酯;

[0121] (3) 氢化步骤 (2) 的环己烯衍生物, 得到相应的环己烷衍生物;

[0122] 或

[0123] (1) 在凝相中转化丁二烯 / 马来酸酐混合物, 得到环己烯二羧酸酐;

[0124] (3) 氢化环己烯二羧酸酐, 得到环己烷二羧酸酐;

[0125] (2) 由环己烷二羧酸酐形成酯。

[0126] 在另一实施方案中, 本发明还涉及通过以下方法得到的烷基取代的环己烷二羧酸或其衍生物, 所述方法包括以下步骤 (1)-(3):

[0127] (1) 凝相中转化马来酸酐和至少一种 C5 二烯的混合物, 得到烷基取代的环己烯二羧酸酐;

[0128] (2) 由烷基取代的环己烯二羧酸酐形成酯;

[0129] (3) 氢化步骤 (2) 的烷基取代的环己烯衍生物, 得到相应的环己烷衍生物;

[0130] 或

[0131] (1) 在凝相中转化马来酸酐和至少一种 C5 二烯的混合物, 得到烷基取代的环己烯二羧酸酐;

[0132] (3) 氢化烷基取代的环己烯二羧酸酐, 得到环己烷二羧酸酐;

[0133] (2) 由烷基取代的环己烷二羧酸酐形成酯。

[0134] 此外, 本发明还涉及含有至少一种烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物的混合物。

[0135] 本发明尤其涉及含有至少降冰片烷-2,3-二羧酸、4-甲基环己烷-1,2-二羧酸和 3-甲基环己烷-1,2-二羧酸或其衍生物的混合物。这种混合物具有例如用作增塑剂的特别优异的特性。

[0136] 其中特别合适的是各环己烷二羧酸的异壬基酯或 2-乙基己基酯, 其中用于制备酯的异壬醇的 CAS 号为 27458-94-2。因此, 本发明在另一实施方案中涉及一种含 0-70% 重量的降冰片烷-2,3-二羧酸-双-(2-乙基己基) 酯、2-70% 重量的 4-甲基环己烷-1,2-二羧酸-双-(2-乙基己基) 酯和 2-70% 重量的 3-甲基环己烷-1,2-二羧酸-双-(2-乙基己基) 酯的混合物, 以及一种含 0-70% 重量的降冰片烷-2,3-二羧酸-双-(异壬基) 酯、2-70% 重量的 4-甲基环己烷-1,2-二羧酸-双-(异壬基) 酯和 2-70% 重量的 3-甲基环己烷-1,2-二羧酸-双-(异壬基) 酯的混合物。

[0137] 本发明还提供了根据本发明的烷基取代或未取代的环己烷二羧酸或其衍生物的使用, 以及含有这种环己烷二羧酸或其衍生物的混合物作为增塑剂用于塑料、特别是聚氯乙烯 (PVC) 或聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) 的用途。

[0138] 按照本发明制备的环己烷二羧酸或其衍生物加入塑料中的比例是 1-80% 重量, 优选 5-55% 重量, 特别优选 10-50% 重量, 特别是 15-45% 重量。

[0139] 对于本发明目的而言, 增塑剂是那些在其加入时能够降低塑料硬度的物质。

[0140] 本发明的酯具有低的密度和粘度。低密度使得用本发明增塑剂制备的塑料具有有利的体积成本。低粘度在制备干混合物时提高了加工性能, 和当制备糊剂时获得较低的初始增塑溶胶粘度。

[0141] 此外, 本发明的增塑剂使得用这些增塑剂制备的塑料的冷弹性特性提高并提高了热稳定性。冷弹性特性优选是通过所谓的冷断裂温度进行表征的。该温度是当在冷的环境

下施加机械作用时,塑料首先显示可目视的损坏时的温度。冷断裂温度是按照 DIN 53372 测定的。热稳定性是通过所谓的 HCl 保留稳定性,使用例如 PVC 而进行表征的。HCl 保留稳定性是在增塑的 PVC 于 200°C 未显示与 HCl 生成相关的分解期间的持续时间。HCl 保留稳定性是根据 VDE 标准 0472, § 614 测定的。

[0142] 按照本发明制备的环己烷二羧酸或其衍生物也可以用作各种塑料的混合物例如聚氯乙烯或聚乙烯醇缩丁醛与其它塑料的混合物的增塑剂,所述其它塑料选自基于乙烯、丙烯、丁二烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯的均聚物和共聚物,或基于具有支链或非支链 C1-C10 醇的醇组分的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯、苯乙烯或丙烯腈的均聚物和共聚物。

[0143] 使用按照本发明制备的环己烷二羧酸或其衍生物增塑的塑料的用途例如包括电气装置,例如厨房机械或计算机、管道系统、化学工程、电缆、电线护套、窗框、内部配件、汽车构件、家具构件、地板覆盖物、垫圈、薄膜、合成薄膜、用于层压的安全玻璃的薄膜、特别是来自 HT-Troplast 的 TROSIFOL 级 PVB 薄膜、留声机盘、合成革、玩具、包装容器、胶带薄膜、服装、涂料和纺织品纤维。

[0144] 以下用一些实施例说明本发明。

[0145] 实施例

[0146] 实施例 1 :C5 馏分与马来酸酐的第尔斯 - 阿尔德反应

[0147] 在高压釜中,用 1000ppm 吩噻嗪作为自由基引发剂,加热 98g 马来酸酐 (1.0 摩尔) 和 180g 的含 17% 重量环戊二烯 (以约 2% 重量的环戊二烯和约 15% 重量的二环戊二烯的混合物形式存在)、约 15% 重量异戊二烯和约 10% 重量间戊二烯的 C5 馏分的混合物,在最初 3 小时加热至 70°C,并随后加热至 180°C 5 小时。随后,在常压、最后于真空中蒸馏出未反应的烃。得到以下二羧酸酐的混合物:约 35% 的 5- 降冰片烯烷 -2,3- 二羧酸酐 (内型和外型化合物的混合物)、约 39% 的 4- 甲基 -4- 环己烯 -1,2- 二羧酸酐和约 26% 的 3- 甲基 -4- 环己烯 -1,2- 二羧酸酐。

[0148] 实施例 2 :氢化

[0149] 将 110g 实施例 1 的反应混合物溶于 400ml THF。随后加入载于活性碳上的钯 300mg (10% Pd),并在 100 巴氢气压力下于室温氢化。然后滤除催化剂并在旋转蒸发器中蒸馏除去溶剂。得到 112g 混合物,其中含约 35% 的 5- 降冰片烷 -2,3- 二羧酸酐、约 39% 的 4- 甲基 -4- 环己烷 -1,2- 二羧酸和约 26% 的 3- 甲基 -4- 环己烷 -1,2- 二羧酸酐。

[0150] 实施例 3 :酯化

[0151] 将 106g 实施例 2 的反应混合物与 250g 2- 乙基己醇和 0.16g 作为催化剂的四丁基钛在水沉淀器上加热,直至不再形成水。然后,催化剂用苏打溶液 (含量 0.5%) 水解,分离水相和再用水洗有机相。最后,蒸馏除去过量的乙基己醇,其中最终剩余的醇用蒸汽汽提除去。得到 166g 混合物,其中含约 35% 的 5- 降冰片烷 -2,3- 二羧酸 - 双 - (2- 乙基己基) 酯、约 39% 的 4- 甲基 -4- 环己烷 -1,2- 二羧酸 - 双 - (2- 乙基己基) 酯和约 26% 的 3- 甲基 -4- 环己烷 -1,2- 二羧酸 - 双 - (2- 乙基己基) 酯。

[0152] 实施例 4 和 5 :

[0153] 类似于实施例 3,用异壬醇和 2- 丙基庚醇进行酯化。得到相应的酯混合物。