(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101048363 B
(45)授权公告日 2011.09.21

(21)申请号 200580036517.5
(22)申请日 2005.10.18
(30)优先权数据
0411396 2004.10.26 FR
(85)PCT申请进入国家阶段日
2007.04.25
(86)PCT申请的申请数据
PCT/FR2005/002573 2005.10.18
(87)PCT申请的公布数据
WO2006/045919 FR 2006.05.04
(73)专利权人 阿肯马法国公司
地址 法国皮托
(72)发明人 J·-M·保罗
(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 刘维升 林森
(51)Int.Cl.
C07C 57/075(2006.01)

(56)对比文件
US 20020161260 A1,2002.10.31, 权利要求书.
CN 1111605 A,1995.11.15, 权利要求书.
US 4857239 A,1989.08.15, 权利要求书.
EP 1319650 A1,2003.06.18, 权利要求书,实施例.

审查员 康蕾

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54)发明名称

改进的(甲基)丙烯酸酐生产的方法

(57)摘要

本发明涉及在空气的存在下与在至少一种聚合反应抑制剂的存在下,通过(甲基)丙烯酸与乙酸酐之间的酐交换作用生产(甲基)丙烯酸酐的改进方法,其特征在于该聚合反应抑制剂选自(a)硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐及其与苯酚衍生物或吩噻嗪及它们的衍生物的混合物,(b)与单一2,6-二叔丁基4-甲基苯酚混合或在2,4-二甲基6-叔丁基苯酚存在下的N-氧基化合物。

CN 101048363 B

1. 在空气的存在下与在至少一种聚合反应抑制剂的存在下，通过（甲基）丙烯酸与乙酸酐之间的酐交换作用生产（甲基）丙烯酸酐的方法，其特征在于该聚合反应抑制剂选自 (a) 硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐及其与苯酚衍生物或吩噻嗪的混合物，(b) 与单一 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚混合的或在 2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚存在下与 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚混合的 N- 氧基化合物，其中 N- 氧基化合物是 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基、4- 甲氧基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基、4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基或 4- 氨基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基，苯酚衍生物选自用碳原子数 1-8 的相同或不同的直链或支链烷基取代的位阻苯酚衍生物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于二硫代氨基甲酸金属盐选自二烷基二硫代氨基甲酸铜，其中这些相同或不同的直链或支链烷基的碳原子数是 1-8。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于使用二乙基二硫代氨基甲酸铜或二丁基二硫代氨基甲酸铜。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于苯酚衍生物是 2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚或 2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于 N- 氧基化合物是 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该反应器中使用单一或混合抑制剂的量是以使用反应物总质量计 50-5000ppm。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于该反应是反应器中进行，在该反应器上叠置蒸馏塔。

8. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于往该反应器中加入至少一种聚合反应抑制剂，和往该蒸馏塔中加入至少一种聚合反应抑制剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其特征在于在该合成的整个过程中，该蒸馏塔的抑制剂以浓度 0.2-6％的（甲基）丙烯酸、乙酸酐、乙酸或（甲基）丙烯酸酐溶液加到该蒸馏塔中。

10. 至少一种聚合反应抑制剂在生产、纯化、储存或运输（甲基）丙烯酸酐中的用途，所述的聚合反应抑制剂选自 (a) 硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐及其与苯酚衍生物或吩噻嗪的混合物，(b) 与单一 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚混合的或在 2,6- 二叔丁基 -4- 甲基苯酚和 2,4- 二甲基 -6- 叔丁基苯酚存在下的 N- 氧基化合物，其中 N- 氧基化合物是 4- 羟 4-2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基、4- 甲氧基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基、4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基或 4- 氨基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基，苯酚衍生物选自用碳原子数 1-8 的相同或不同的直链或支链烷基取代的位阻苯酚衍生物。

改进的（甲基）丙烯酸酐生产的方法

[0001] 本发明涉及通过（甲基）丙烯酸与乙酸酐的酐交换作用（transanhydrification）生产（甲基）丙烯酸酐的改进方法。

[0002] 下面用 A(M)A_2O 表示（甲基）丙烯酸酐，它应该理解是甲基丙烯酸酐 AMA_2O 或丙烯酸酐 AA_2O。

[0003] 通过（甲基）丙烯酸与乙酸酐的酐交换作用合成（甲基）丙烯酸酐已构成许多专利的主题。更具体地可以列举申请 FR 2592040，它描述了没有催化剂而有聚合反应抑制剂的这样一种方法。但是，实施这种方法遇到一些聚合反应问题，主要难点之一在于选择聚合反应抑制剂。事实上人们熟知，生产和 / 或纯化（甲基）丙烯酸单体的难处理点之一源于这个事实，即这些化合物是不稳定的，有容易演变生成聚合物的趋势。在这些单体的合成与纯化步骤时，例如在这些蒸馏步骤中，特别有利于通过因温度作用的自由基反应所引起的这种变化。由此导致在这些装置的设备中生成固体聚合物沉积物，它们因导致堵塞而停止运行，并使其车间停止工作进行清洗而变得非常必要。

[0004] FR2592040 为稳定这种反应介质而推荐的聚合反应抑制剂是吩噻嗪 (PTZ)、氢醌 (HQ)、甲基蓝、硫酸铁、乙酸铜或硫酸铜。

[0005] 专利申请 US 2002/0161260 涉及在催化剂存在下通过酐交换作用生产不饱和羧酸酐的方法，该方法本身竭力推荐使用聚合反应抑制剂，例如氢醌 (HQ)、氢醌甲醚 (RMHQ)、吩噻嗪 (PTZ)、2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚 (TOPANOL®A)、2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚 (TOPANOL®O 或 BHT)、IRGANOX® 1010(CIBA AGCorporation 销售的)、N,N′ - 联苯基 -p- 亚苯基二胺或它们的混合物。

[0006] 在 EP 1273565 中，选择单一或混合的 TOPANOL®A 和 BHT，以避免在合成与纯化（甲基）丙烯酸酐时在该反应器与蒸馏塔中出现聚合反应的危险。

[0007] 在这些通常稳定作用的条件下，然而已观察到，合成（甲基）丙烯酸酐时有薄的白色粉末沉积物，这种沉积物在该反应器的壁、底、桨叶背面和搅拌轴上结垢。此外，这种白色粉末使放置在反应粗制品储存槽上游的过滤器堵塞。这种堵塞问题迫使人们要定期清洗这些过滤器，这与催泪剂产品和甲基丙烯酸，特别是丙烯酸酐一样是不容易的。

[0008] 另外，人们知道稳定这些（甲基）丙烯酸的有效聚合反应抑制剂。例如可以列举与苯酚化合物和吩噻嗪并用 (EP 620206)，或与锰盐或铜盐并用 (EP 685447)，或与膦衍生物或钴盐 (EP810196) 并用的 N- 氧基 (N-oxyls) 化合物。根据申请 GB 2285983，在例如铬、锰、钛或钴的金属存在下，与在吩噻嗪、氢醌、p- 甲氧基苯酚、甲酚、苯酚、叔丁基儿茶酚、联苯胺或甲基蓝的存在下，使用二硫代氨基甲酸铜化合物抑制在蒸馏乙烯化合物时的聚合反应。

[0009] 没有证明这些对（甲基）丙烯酸有效的不同系统在（甲基）丙烯酸酐的存在下是否有效。

[0010] 事实上，这些稳定剂中的某些稳定剂可以用这些酸酐进行酯化，因此在这种反应介质中被消耗。已表明在这些条件下，它们失去其效率。例如氢醌 (HQ) 或氢醌甲醚 (EMHQ) 化合物尤其属于这种情况。

[0011] 选择聚合反应抑制剂的困难是由这些（甲基）丙烯酸酐和这些（甲基）丙烯酸对同样的聚合反应抑制剂不敏感所造成的。

[0012] 在（甲基）丙烯酸与乙酸酐的酐交换反应时，该反应介质含有下述类化合物：

[0013] -（甲基）丙烯酸

[0014] - 乙酸酐

[0015] -（甲基）丙烯酸酐

[0016] - 混合的（甲基）丙烯酸酐 / 乙酸酐

[0017] - 乙酸。

[0018] 因此，为了保证该反应介质的良好稳定性，重要的是使用聚合反应抑制剂或聚合反应抑制剂混合物，它们能使在这种介质中存在的所有可聚合单体稳定，更特别地同时使这些混合（甲基）丙烯酸酐稳定，但也使这些（甲基）丙烯酸稳定。

[0019] 本申请公司因此已研究能使这些（甲基）丙烯酸酐和（甲基）丙烯酸同时稳定的一种或多种聚合反应抑制剂的系统，从而解决了通过酐交换作用生产（甲基）丙烯酸酐时所出现的过滤器结垢和堵塞问题。

[0020] 因此，本发明的目的是在空气的存在下与在至少一种聚合反应抑制剂的存在下，通过（甲基）丙烯酸与乙酸酐之间的酐交换作用生产（甲基）丙烯酸酐的改进 方法，其特征在于该聚合反应抑制剂选自 (a) 代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐及其与苯酚衍生物或吩噻嗪及它们的衍生物的混合物，(b) 与单一 2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚混合或在 2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚存在下的 N- 氧基 (N-oxyls) 化合物。

[0021] 这些新稳定系统出人意外地具有明显的效果，在空气存在下使用它们能够抑制例如前面描述的白色粉末结垢沉积物，不仅在生产（甲基）丙烯酸酐时，而且在纯化、储存和运输时也都如此。

[0022] 本发明还涉及至少一种聚合反应抑制剂在生产、纯化、储存或运输（甲基）丙烯酸酐中的用途，所述的聚合反应抑制剂选自 (a) 硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐及其与苯酚衍生物或吩噻嗪及它们的衍生物的混合物，(b) 与单一 2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚混合或在 2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚和 2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚存在下的 N- 氧基化合物。

[0023] 这些硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐优选地选自二烷基二硫代氨基甲酸铜，其中这些相同或不同的直链或支链烷基的碳原子数是 1-8。更特别地应使用二乙基二硫代氨基甲酸铜或二丁基二硫代氨基甲酸铜。

[0024] 这些苯酚衍生物选自这些位阻苯酚衍生物，即用碳原子数 1-8 的相同或不同的直链或支链烷基取代的苯酚衍生物。优选地使用 2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚 (BHT)、2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚 **(TOPANOL®A)**。

[0025] 该吩噻嗪及其衍生物，例如甲基蓝，可以与硫代氨基甲酸或二硫代氨基甲酸金属盐并用。

[0026] 作为说明本发明可使用的 N- 氧基化合物，可以列举 2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基（通常称之 TEMPO）衍生物，具体地 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基 (4- 羟基 TEMPO)、4- 甲氧基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基 (4- 甲氧基 TEMPO)、4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基 (4- 氧代 TEMPO) 或 4- 氨基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶氧基 (4- 氨基

TEMPO)。

[0027] 根据本发明，这些N-氧基化合物与单一的2,6-二叔丁基4-甲基苯酚(BHT)混合使用，或这些N-氧基化合物在2,4-二甲基6-叔丁基苯酚(TOPANOL®A)存在下使用。

[0028] 根据本发明的特别实施方式，使用4-羟基TEMPO与BHT的混合物，或4-羟基TEMPO与BHT和TOPANOL®A的混合物。

[0029] 在该反应器中使用单一或混合聚合反应抑制剂的量是以所用反应剂总质量计50-5000ppm，更特别地300-4000ppm，还更特别地1000-3000ppm。

[0030] 这个反应可以在叠置蒸馏塔的反应器中进行。这时优选地往该反应器加入至少一种聚合反应抑制剂和往该蒸馏塔中加入至少一种聚合反应抑制剂实现双稳定作用。因此，避免了在该反应器和塔中出现任何聚合反应危险。该反应器的抑制剂优选地加到反应物的起始物料中。在该合成的整个过程中，该蒸馏塔的抑制剂优选地以浓度0.2-6％的（甲基）丙烯酸、乙酸酐、乙酸或（甲基）丙烯酸酐溶液，特别地5％的乙酸溶液加到该蒸馏塔中，加到塔顶回流物中。调节加到该塔中的抑制剂流量，以便该反应器最后产物中的抑制剂为2000-4000ppm。

[0031] 一般而言，通过载热流体在夹套中循环或通过经外热交换器的循环使该反应器搅拌与加热。该蒸馏塔的效率优选地高于10个理论筛板。塔的填料可以是散装或结构化的常见填料，或这两类填料混合物。反应温度一般是50-120℃，优选地85-105℃。其压力需根据选择的反应温度进行调节。一般而言，其压力是20-200mmHg。该反应能以等压方式进行，即固定压力与使温度变化直到固定限制值，优选地85-105℃，或以等温方式进行，即固定温度与调节在整个反应过程中装置的压力，以便保持这个温度。有利地，在反应期间根据压力调节塔顶温度，以便相应于乙酸的蒸馏温度。如此操作时，得到含有99％以上乙酸的塔顶馏分。

[0032] 在整个反应期间进行空气曝气。

[0033] 根据本发明的优选实施方式，该反应产生的乙酸随着其生成被蒸馏除去，目的在于使这些热力学平衡移动。根据本发明的另一个优选实施方式，在反应过程中，往该反应介质中加入乙酸酐和/或（甲基）丙烯酸至少部分地取代除去的乙酸。

[0034] 得到的粗制物可以进行最后蒸馏步骤，如果必要在除去头馏分后，使用蒸馏塔或借助停留时间短的装置，例如薄膜蒸发器进行其最后蒸馏步骤。

实施例

[0035] 下面的实施例说明本发明而不限制其保护范围。其中的百分数是以质量表示的。

[0036] 这些实施例采用了下述缩写：

[0037] AMA：（甲基）丙烯酸

[0038] AA：丙烯酸

[0039] AMA_2O：甲基丙烯酸酐

[0040] AA_2O：丙烯酸酐

[0041] Ac_2O：乙酸酐

[0042] AcOH：乙酸

[0043] Mixte：根据这种情况，混合的丙烯酸酐/乙酸酐或混合的甲基丙烯酸酐/乙酸酐

[0044] CB :二丁基二硫代氨基甲酸铜

[0045] BHT :2,6- 二叔丁基 4- 甲基苯酚

[0046] PTZ :吩噻嗪

[0047] HQ :氢醌

[0048] EMHQ :氢醌甲醚

[0049] TOPANOL®A :2,4- 二甲基 6- 叔丁基苯酚

[0050] OHT :4- 羟基 TEMPO :2,2,6,6- 四甲基哌啶 N- 氧基。

[0051] 实施例 1-9 :

[0052] 用玻璃制成的机械搅拌反应器（锚式搅拌器）有供给 125℃油的夹套，其上叠置蒸馏塔，该塔装有 Multiknit Sulzer 结构化填料，其效率相应于 12 个理论塔板，还配备冷凝器、回流头、真空分离器、罐笼装卸台和收集器，整体可以在真空下操作，加入 255g(2.5 摩尔)Ac_2O、344.9g(4.01 摩尔)AMA 和一种（或多种）表 1 列出的聚合反应抑制剂。在整个合成期间都保持往该反应介质鼓空气 (0.2L/h)。

[0053] 在该反应段，反应产生的乙酸随着其生成应被蒸馏除去，以便使这些热力学平衡沿着 AMA_2O 生成方向移动。

[0054] 通过将使用压力从 140mmHg 逐渐降低到 18mmHg 而达到使反应温度保持在 93℃。

[0055] 于是回收 230ml 含有 99％ AcOH 和 0.9％ Ac_2O 的初馏分。然后，在 16mmHg 下蒸馏除去过量的 Ac_2O、混合酸酐和补充量的生成 AcOH。

[0056] 将在反应器中含有 95％生成 AMA_2O 的粗制物冷却到室温，再过滤。这种粗制物储存起来，以便任选地蒸馏得到纯度 99％以上的 AMA_2O。合成这种粗 制物所使用的装置可以用于进行这种蒸馏。

[0057] 反应器及其附件性能状态的研究说明了所使用抑制剂的效率。

[0058] 表 1 列出的抑制剂浓度是以加到反应器反应物总装料量计以每百万份 (ppm) 表示的。低浓度的 OHT 能够避免着色问题。

[0059] 表 1

[0060]

实施例序号	抑制剂	浓度，ppm	观测结果
1	TOPANOL®A	1000	在反应器壁和盖上结垢严重，模糊粗制物。过滤后冷却时在该粗制物中固体沉淀
2	BHT	1000	与实施例 1 同样结论
3	TOPANOL®A PTZ	1000 200	与实施例 1 同样结论
4	BHT PTZ	1000 200	与实施例 1 同样结论
5	TOPANOL®A BHT EMHQ	1000 1000 8000	壁结垢减少。过滤后冷却时固体沉淀，但量比实施例 1 少
6	TOPANOL®A OHT	1000 200	反应器壁结垢。过滤后，在冷粗制物中固体沉淀
7	BHT OHT	1000 200	反应器非常干净。过滤后，冷却时在粗制物中沉淀不多
8	BHT TOPANOL®A OHT	1000 1000 200	反应器非常干净。过滤后，在冷粗制物中没有沉淀
9	CB	2000	反应器非常干净。过滤后，在冷粗制物中没有沉淀，但粗制物轻微着色

[0061] 实施例 10-12：

[0062] 在前面描述的装置中，装入 408g Ac_2O(4 摩尔)、403.2gAA(5.6 摩尔) 和一种（或多种）表 2 列出的聚合反应抑制剂。

[0063] 通过将使用压力从 160mmHg 逐渐降低到 18mmHg 而达到使反应温度保 持在约 90℃。

[0064] 在整个合成期间都保持往该反应介质鼓空气 (0.2L/h)。

[0065] 在该反应段，反应产生的乙酸随着其生成应被蒸馏除去，以便使这些热力学平衡沿着 AA_2O 生成方向移动。

[0066] 在真空蒸馏除去过量 Ac_2O 后，在 18mmHg 下蒸馏纯 AA_2O。

[0067] 在 AA_2O 蒸馏之后，反应器及其附件性能状态的研究说明了所使用抑制剂的效率。

[0068] 这些抑制剂浓度是以加到反应器反应物总装料量计以每百万份 (ppm) 表示的。

[0069] 表 2

[0070]

实施例序号	抑制剂	浓度，ppm	观测结果
10	CB	2000	AA_2O 蒸馏后反应器干净
11	CB	250	与实施例 10 同样结论
	PTZ	1000	
12	CB	500	与实施例 10 同样结论
	BHT	1000	
13	TOPANOL®A	1000	反应器壁少量结垢
	BHT	1000	
	OHT	200	