

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 67/343



[12] 发 明 专 利 说 明 书

C07C 67/52 C07C 69/54
C07C 51/353 C07C 57/04

[21] ZL 专利号 98807128.2

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130331C

[22] 申请日 1998.7.10 [21] 申请号 98807128.2
[30] 优先权
[32] 1997. 7.12 [33] GB [31] 9714632.8
[86] 国际申请 PCT/GB98/02028 1998.7.10
[87] 国际公布 WO99/02481 英 1999.1.21
[85] 进入国家阶段日期 2000.1.11
[71] 专利权人 卢西特国际英国有限公司
地址 英国汉普郡
[72] 发明人 J·Y·斯图尔特 J·S·马丁
D·W·帕腾 S·P·哈里森
[56] 参考文献
GB1235208A 1971-06-09 C07C69/54
化工辞典,第三版 1992-07-01 王箴,化学工业出版社
审查员 罗 玲

[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
代理人 孙 爱

权利要求书 2 页 说明书 7 页

[54] 发明名称 制备甲基丙烯酸甲酯的方法
[57] 摘要

本发明涉及制备甲基丙烯酸甲酯的方法, 包括通过分级结晶方法从某些杂质分离甲基丙烯酸甲酯的方法, 所述杂质至少一种具有大于 -50℃ 的凝固点。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 甲基丙烯酸甲酯的制备方法,该方法包括下面的步骤:

(i) 在缩合反应中丙酸或其酯与甲醛或其母体反应,产生包括甲基丙烯酸甲酯,残留的反应物,甲醇和副产物的气体产物流;

(ii) 处理至少一部分气体产物流,生成含有基本上所有甲基丙烯酸甲酯和至少一种在大于-50℃温度下熔化的杂质的液体产物流;

和使所述的液体产物流进行至少一次分级结晶阶段,其包括下面的步骤:

(iii) 将所述液体产物流冷却到-45℃和-95℃之间,这样所述液体产物流生成固体甲基丙烯酸甲酯晶体和母液,所述结晶含有比所述液体产物流或母液比例高的甲基丙烯酸甲酯;

(iv) 从所述母液分离所述固体甲基丙烯酸甲酯晶体,和

(v) 熔化所述晶体,生成含有比所述液体产物流浓度低的所述杂质的液体甲基丙烯酸甲酯。

2. 权利要求1的方法,其中所述至少一种在大于-50℃温度下熔化的杂质包括二乙基酮,甲基丙烯酸和/或丙酸。

3. 权利要求1的方法,其中液体产物流以小于30℃/分钟的速度冷却。

4. 权利要求2的方法,其中液体产物流以小于30℃/分钟的速度冷却。

5. 权利要求1-4任一项的方法,其中使用一次至多次连续结晶步骤。

6. 从含有甲基丙烯酸甲酯和至多20%具有高于-50℃熔点的液体杂质的液体混合物中分离甲基丙烯酸甲酯的方法,包括下面的步骤:

(i) 将所述液体混合物冷却到-45℃和-95℃之间,这样所述液体混合物生成固体甲基丙烯酸甲酯晶体和母液,所述晶体含有比所述液体混合物

或母液比例高的甲基丙烯酸甲酯；

(ii) 从所述母液分离所述固体甲基丙烯酸甲酯晶体, 和

(iii) 熔化所述晶体, 生成含有比所述液体混合物浓度低的所述杂质的液体甲基丙烯酸甲酯。

7. 权利要求6的方法, 其中使用一次至多次连续结晶步骤。

制备甲基丙烯酸甲酯的方法

本发明涉及制备甲基丙烯酸甲酯的方法。

常规情况下,工业上通过公知的丙酮-氰醇途径制备甲基丙烯酸甲酯。该方法资金密集,以相对高的成本制备甲基丙烯酸甲酯。

制备甲基丙烯酸甲酯的其它方法公开于 US-3535371, US-4336403, GB-A-1107234, JP-A-63002951, 其中丙酸或其甲酯在甲醇存在下与甲醛或衍生物反应。但是,这些参考中没有公开怎样从残留的反应物中分离甲基丙烯酸甲酯产物,和与其相关的反应的其它副产物。

从这样的反应分离甲基丙烯酸甲酯产物所遇到的一个问题是通过常规蒸馏方法难以从甲基丙烯酸甲酯分离产生的副产物,例如异丁酸甲酯和二乙基酮,因为它们的沸点非常相近。常压下甲基丙烯酸甲酯的沸点是 100℃,而异丁酸甲酯的是 92℃和二乙基酮是 100℃。分子的大小和形状是如此相近,使得利用分子筛分离只有很小的可能性。因此,需要克服上述从某些杂质中分离甲基丙烯酸甲酯的问题的制备甲基丙烯酸甲酯的方法。

GB-A1235208 描述了通过分级结晶和将得到的甲基丙烯酸甲酯结晶逆流洗涤的对污染有熔点低于-50℃的杂质,特别是异丁酸甲酯和低级烷基碘化物的甲基丙烯酸烷基酯的纯化方法。但是该文献没有指明从甲基丙烯酸甲酯去除具有熔点高于-50℃的杂质的任何合适的方法。

甲醛和丙酸甲酯之间的缩合反应的骤冷产物流中发现的两种主要杂质是异丁酸甲酯(MIB)和二乙基酮(DEK)。MIB具有-85℃的熔点,DEK具有-39℃的熔点,其比-47℃的甲基丙烯酸甲酯的熔点高。现在我们发现可以通过分级结晶从甲基丙烯酸甲酯去除MIB,DEK和其它化合物。

因此,本发明提供制备甲基丙烯酸甲酯的方法,该方法包括下面的步骤:

(i) 在缩合反应中丙酸或其酯与甲醛或其母体反应,产生包括甲基丙烯酸甲酯,残留的反应物,甲醇和副产物的气体产物流;

(ii) 处理至少一部分气体产物流,生成含有基本上所有甲基丙烯酸甲酯和至少一种在大于-50℃温度下熔化的杂质的液体产物流;

和使所述的液体产物流进行至少一次分级结晶阶段,其包括下面的步骤:

(iii) 将所述液体产物流冷却到大约-45℃和大约-95℃之间,这样所述液体产物流生成固体甲基丙烯酸甲酯晶体和母液,所述晶体含有比所述液体产物流或母液比例高的甲基丙烯酸甲酯;

(iv) 从所述母液分离所述固体甲基丙烯酸甲酯晶体,和

(v) 熔化所述晶体,生成含有比所述液体产物流浓度低的所述杂质的液体甲基丙烯酸甲酯。

以该方法,可以从含有具有熔点范围高于和低于纯的甲基丙烯酸甲酯的杂质的复杂的产物流获得基本上纯的甲基丙烯酸甲酯。

从该方法回收的甲基丙烯酸甲酯优选含有少于0.5%重量的其它物质,更优选含有少于0.2%重量,特别是少于0.1%重量的不期望的杂质。

优选地,通过丙酸甲酯与甲醛或其母体,例如甲缩醛的缩合作用,特别是通过丙酸甲酯与甲醛的缩合作用制备甲基丙烯酸甲酯。反应的副

产物包括水, 二乙基酮 (DEK), 丙酸 (PA), 甲基丙烯酸 (MAA) 和异丁酸甲酯 (MIB) 和甲醇。

缩合反应优选在催化剂存在下进行, 例如二氧化硅载体上的铯催化剂。缩合反应阶段可以在任何合适的温度和压力下进行。典型地, 缩合反应阶段在 250-400℃, 优选 300-375℃ 温度下进行。典型地, 缩合反应阶段在 10^4 - 10^6 N·m⁻², 优选 10^5 - 10^6 N·m⁻² 压力下进行。

来自缩合反应的气体产物流可以通过任何合适的方法液化, 例如骤冷, 冷凝。得到的液体流然后通过例如分馏的方法分离为液体产物流和一个或多个含有残留物质的物流。回收的残留进料优选循环回缩合反应。

液体产物流可以含有至多 20% 重量的副反应产生的物质, 例如 MIB 和 DEK (3-戊酮), PA 或 MAA。液体产物流优选含有少于 20%, 更优选少于 5% 这样的杂质。杂质或副产物的水平可以通过调节反应条件或者反应后分离来控制。

将液体产物流冷却到大约 -45℃ 和大约 -95℃ 之间, 使得一部分液体产物流冷却, 生成固体甲基丙烯酸甲酯的晶体和母液或上清液, 后者是保持未冷冻的液体产物流的部分。

甲基丙烯酸甲酯晶体中杂质的水平可以受液体产物流冷却速度的影响。液体产物流冷却的速度可以控制, 通过使晶体中含有的杂质量最少来最佳地从杂质分离甲基丙烯酸甲酯。发现相对慢的冷却速度产生比较快冷却液体产物流的结果形成的晶体含有比例低的杂质的甲基丙烯酸甲酯。液体产物流冷却的速度优选小于 30℃/分钟, 更优选小于 20℃/分钟, 最优选小于 10℃/分钟。可以优选较低的冷却速度, 例如小于 5℃/分钟。

可以进一步处理冷却液体产物流生成的甲基丙烯酸甲酯晶体,以去除残留的母液,例如通过洗涤或蒸发。晶体可以用合适的溶剂洗涤,以去除残留的母液并干燥。甲基丙烯酸甲酯晶体可以被部分融化或“蒸发”来减少杂质。通过部分融化晶体,在比纯物质低的温度下融化的晶体的杂质部分可以被去除。本方法还进行了释放任何少量的母液,这些母液可能在晶体形成期间变成胶囊状留在晶体中或者其留在晶体的表面。

甲基丙烯酸甲酯结晶后保留的母液可以进一步纯化去除,例如通过进一步的结晶方法,来提高纯化的甲基丙烯酸甲酯的产率。

从分级结晶方法获得的液体甲基丙烯酸甲酯可以通过进一步的分级结晶方法进一步纯化。可能需要几个结晶阶段,取决于所要求的终产物的纯度。优选地,该方法包括一个至六个连续结晶阶段。包括多个结晶阶段的结晶方法的设计是本领域技术人员公知的。结晶方法可以使用已知的这样的方法的设备进行,包括分批式结晶器,刮板式结晶器和降膜式结晶器,其设计将根据要提供的方法的性质和规模确定。

结晶方法特别适合于从含有沸点非常接近甲基丙烯酸甲酯的沸点的成分的液体流分离甲基丙烯酸甲酯。特别是如上所述甲基丙烯酸甲酯流中可以存在 MIB 和/或 DEK。

因此,本发明还提供从含有甲基丙烯酸甲酯和至多 20%具有高于-50℃熔点的液体杂质的液体混合物中分离甲基丙烯酸甲酯的方法,包括下面的步骤:

(i) 将所述液体混合物冷却到大约-45℃和大约-95℃之间,这样所述液体混合物生成固体甲基丙烯酸甲酯晶体和母液,所述晶体含有比所述液体混合物或母液比例高的甲基丙烯酸甲酯;

- (ii) 从所述母液分离所述固体甲基丙烯酸甲酯晶体, 和
- (iii) 熔化所述晶体, 生成含有比所述液体混合物浓度低的所述杂质的液体甲基丙烯酸甲酯。

液体甲基丙烯酸甲酯产物可以通过如上所述的连续的进一步结晶步骤进一步纯化。

通过本发明方法制备的甲基丙烯酸甲酯用于制备聚甲基丙烯酸甲酯和具有多种应用的各种各样的丙烯酸共聚物。

下面描述本发明的详细实施例。

实施例 1-3

对于三种 MMA/DEK 混合物的初始成分研究了通过连续分级结晶阶段的 MMA 的纯化。

制备出 MMA 中含有 20%, 1%和 0.25%v/vDEK 的初始混合物成分的混合物。然后每一种混合物放置于安装有搅拌器的蒸煮试管中, 试管放在甲醇/固体二氧化碳浴上并且快速冷却大约 2 分钟直到生成晶体。记录该点的温度在-55℃和-62℃之间。去除母液, 并且用甲醇将晶体洗涤三次后真空下干燥。使晶体熔化, 用气相色谱分析熔化的样品。从上一步生成的熔化物开始重复该方法。结果见表 1。结果表明, 通过将含有 0.25%v/vDEK 的 MMA 连续结晶, 可以将 DEK 水平减少至大约 600ppm。

表 1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3
MMA 中初始混合物成分 DEK	20%v/v	1%v/v	0.25%v/v
	熔化晶体中的%v/vDEK	熔化晶体中的%v/vDEK	熔化晶体中的%v/vDEK
第一次结晶	15.43	0.56	0.25
第二次结晶	12.10	0.43	0.15
第三次结晶	8.76	0.34	0.13
第四次结晶	4.15	0.19	0.06
第五次结晶	0.41		

实施例 4

研究冷却速度对于得到的 MMA 晶体的成分的影响。将含有 1%v/vDEK 的 MMA 的样品分为 2 部分。第一部分使用实施例 1-3 中描述的技术快速冷却。第一部分使用中等温度的一系列甲醇/丙酮/水/固体二氧化碳浴缓慢冷却,这样经 30 分钟实现冷却。因此冷却速度是大约 2℃/分钟。得到的结果见表 2。

表 2

	Dek%V/V	Dek%V/V
	液体	晶体
原溶液	1.00	
快速冷却	1.13	0.53
缓慢冷却	1.32	0.25

实施例 5

制备含有其它成分的 MMA 的混合物,并且在温度大约-65℃的甲醇,水和 Drikold 浴中缓慢冷却。在-54.8℃温度下生成立方形晶体。过滤去除上清液,并且用冷的甲醇洗涤晶体并再次过滤。真空去除甲醇,并且使晶体融化。晶体质量是 32g,上清液质量是 17g。通过滴定(对于酸)和气相色谱(对于其它成分)测定晶体和母液的成分。结果和初始的成分见表 3。

结果表明甚至当混合物含有熔点高于甲基丙烯酸甲酯自身的熔点的杂质时,甲基丙烯酸甲酯混合物中多种杂质的水平可以通过分级结晶方法减少。

表 3

成分	熔点(℃)	进料混合物 (wt%)	在-54.8℃的结晶 (wt%)	在-54.8℃的溶液 (wt%)
MMA	-48	98.97	99.54	97.94
MAA	16	0.15	0.03	0.44
PA	-21	0.33	0.12	0.61
DEK	-39	0.32	0.18	0.62
MIB	-85	0.23	0.13	0.39