



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95121824.7

[51]Int.Cl⁶

C07C 69/54

[43]公开日 1996 年 10 月 16 日

[22]申请日 95.12.22

[30]优先权

[32]94.12.22[33]FR[31]9415473

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 J-M·保罗

G·迪塞尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

C07C 69/013 C07C 67/04

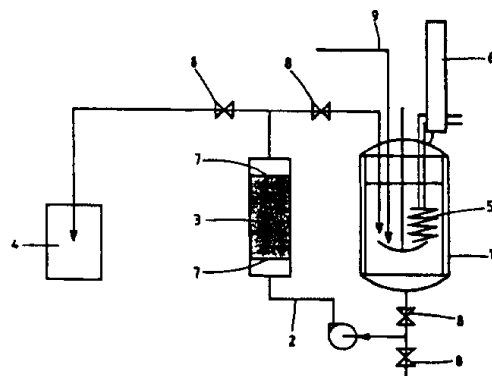
B01J 31/08

权利要求书 2 页 说明书 7 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 (甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法

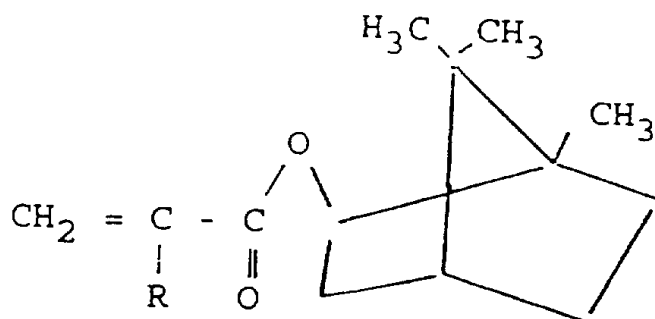
[57]摘要

本发明提出将(甲基)丙烯酸与苈烯反应而制备(甲基)丙烯酸异冰片酯的方法,其中在混合釜中将反应物混合并在与混合釜分隔开的筒中将该混合物与催化剂接触。

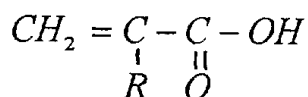


权 利 要 求 书

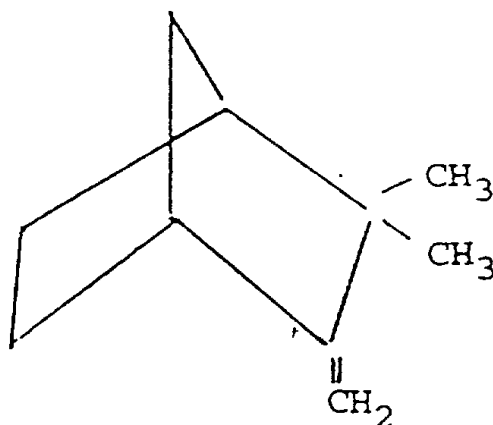
1. 下式(甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法:



其中 R 是氢或甲基, 该方法中将下式(甲基)丙烯酸:



与下式莰烯反应:



其中有酸性阳离子交换树脂作为催化剂存在, 其特征在于在混合釜中将(甲基)丙烯酸和莰烯混合而得到混合物并在与混合釜分隔开的筒中将该混合物与催化剂接触。

2. 权利要求 1 或 2 的方法, 其特征在于混合物与树脂的接触时间以在反应介质中膨胀或溶胀的树脂体积与混合物流量之比表示为 0.1 - 10 分钟, 优选为 1 - 3 分钟。

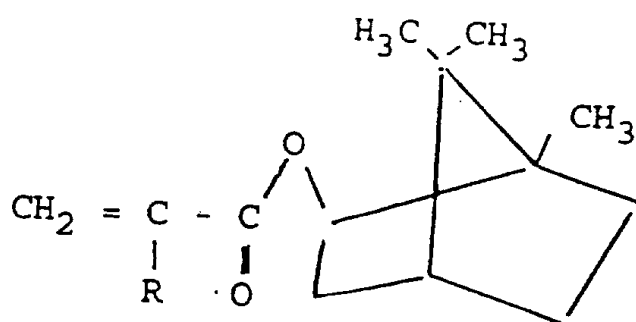
3.上述权利要求书中任一项的方法，其特征在于(甲基)丙烯酸与茛烯之摩尔比为 $4/1$ 至 $1/4$ 之间，优选为 $2/1$ 至 $1/2$ 之间。

4.上述权利要求中任一项的方法，其特征在于对于(甲基)丙烯酸异冰片酯而言在 $10 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下，优选 $30 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下，对于丙烯酸异冰片酯而言在 $10 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，优选 $10 - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度下将混合物与催化剂接触。

说明书

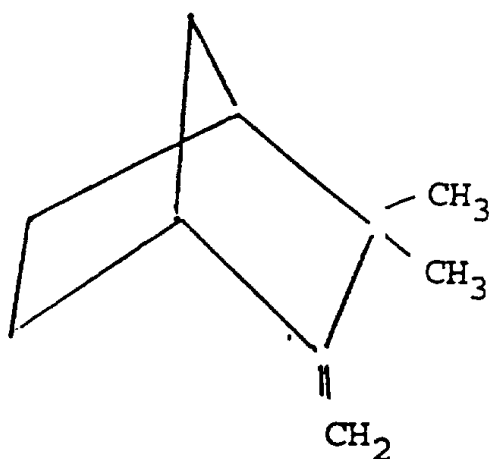
(甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法

本发明涉及下式甲基丙烯酸异冰片酯和丙烯酸异冰片酯制备方法



其中 R 是氢原子或甲基。

US 3, 087, 962 提出了(甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法, 其中将(甲基)丙烯酸与下式莰烯反应



请记住反应过程中要发生重排。该方法在强酸催化剂如硫酸或 Lewis 酸如三氟化硼存在下进行。但该方法因产率低, 三氟化硼要引起反应器腐蚀并需要分出催化剂而变得复杂并且不能按工业规模应用。

为了弥补上述缺陷，日本公开专利申请 No.58 049 337 提出了与上述相同类型的(甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法，但其中用磺酸类强阳离子树脂催化该反应。可在机械搅拌反应器中以间歇或分批的方式或让反应物直接通过已填入树脂的圆筒的方式来进行该反应。在第一实施方案中，因树脂与搅拌器叶片接触而可能发生损坏并且要求进行树脂过滤步骤之后才能进行粗反应产物的蒸馏阶段。在第二实施方案中，空速低并且在树脂上的停留时间长。这导致反应生成热的散发效果差，进而可能使树脂填料内的温度大幅度升高，同时有形成可能在蒸馏过程中再裂化的重质副产物(低聚物类)或者在极端的情况下甚至有使反应物质聚合的危险。

本发明通过提出新的(甲基)丙烯酸异冰片酯制备方法而克服了上述缺陷，该方法操作程序可得到简化，其中省略了将粗反应产物过滤以在蒸馏前分离出树脂的步骤，因而可在反应后立即开始进行蒸馏阶段，这样给树脂带来的机械应力很小并且尤其能够使粗反应产物含有更少的重质副产物而达到更高的质量和改进的反应物料平衡，同时与让反应物渗透通过树脂筒的方法相比，该方法空速高并且在树脂上的停留时间短(按本发明工艺为 1-2 分钟，而按已有文献记载该停留时间为 60 分钟)。因此，热量易于散发并且过高温升的危险性降低，从而减少了所形成的重质副产物量并且降低了聚合的危险性。

本发明方法在于在搅拌釜中将(甲基)丙烯酸和莰烯混合而得到混合物并将该混合物和与混合釜分隔开的筒中的催化剂接触。

该工艺在本说明书中称之为“混合回路技术”，实际上应不可能预知对于涉及重排的极其特殊的莰烯和(甲基)丙烯酸的反应，该工艺可以达到更好的收率和更好的选择性以及更少的重质副产物，而同时又可降低聚合的危险性。而且，也不可能预知以高空速和在树脂上的短停留时间而获得这些好的结果。固态酸催化剂可以是 Broensted 酸

或 Lewis 酸，或者含磺酸基团的大分子交联强阳离子树脂(参见 Friedrich Hellferich, "Ion Exchange", Mc Graw Hill, N.Y. 1962, pp.79 - 88)。这类磺酸树脂的 pKa 值优选小于约 1。

混合物与树脂的接触时间以在反应混合物中膨胀或溶胀的树脂体积与混合物的循环流量之比表示为优选 0.1 - 10 分钟(min)，优选 1-3min。

(甲基)丙烯酸与茛烯的摩尔比为 4/1 至 1/4 之间，优选为 2/1 至 1/2 之间。

对于甲基丙烯酸异冰片酯，反应温度为 10 - 60 °C，优选为 30 - 40 °C，而对于丙烯酸异冰片酯，反应温度为 10 - 50 °C，优选 10 - 30 °C。

可以应用众所周知的溶剂如环己烷，己烷和甲苯。

为了防止聚合，建议采用抑制剂如氢酯，氢酯单甲醚，高空间位阻酚或酚噻嗪。

单一附图说明了可进行本发明方法的设备。

该设备包括：

用夹套加热和内置盘管(5)冷却的混合釜(1)，其上面设有冷却器(6)，

循环回路(2)，其中设有树脂筒(3)。

树脂装在两块栅栏或栅板(7)之间。

可以设置两组阀(8)：

一组阀使釜(1)和循环回路(2)排空，

另一组阀在树脂开始使用期间将被循环的物流导入中间容器(4)或在正常操作情况下将其导向混合釜(1)。

反应物可经管道(9)直接引入混合釜(1)或引入循环回路(2)。

以下实施例详述本发明。

本发明实际上按以下程序操作。

本发明使用丙烯酸或甲基丙烯酸及纯茛烯或茛烯/三环烯混合物。

丙烯酸或甲基丙烯酸和茛烯反应物(酸/茛烯摩尔比: 1.05/1)最初可全部或部分引入任选被冷却的混合釜中, 然后可用泵将其送入强制循环通过树脂筒的回路中。

离开筒(3)的反应混合物回到混合釜(1)。

温度(对于甲基丙烯酸异冰片酯为 40 °C, 而对于丙烯酸异冰片酯为 25 - 30 °C)可用加热夹套和冷却盘管调节。

在还没有将所有反应物引入填料的时候, 可通过在 1 - 2 小时内引入酸/茛烯混合物而加入余下的反应物, 同时控制混合釜中介质的温度。

在已引入所有反应物的时候, 在确定温度下停留时间可持续 3 - 5 小时。

然后在减压下将粗反应产物蒸馏并且将中间蒸馏馏分循环送到后续操作过程。

相同的树脂筒连续使用多次。

实施例 1

将 226g 用 250ppm 氢醌甲醚(EMHQ)稳定的甲基丙烯酸, 340g 茛烯和 0.1g 吩噻嗪引入混合釜(1)。

然后让混合物循环通过含有 63g 无水 Amberlyst 15 树脂的筒, 循环流量为 4 升/小时。

Amberlyst 15 树脂在反应介质中膨胀或溶胀。膨胀后的湿树脂体积为 75.6cm³。

每次通过树脂的停留时间以膨胀的树脂体积/循环流量之比计为 1.8 分钟。

将树脂出口温度调为 40 °C，反应时间为 4 小时。

含有 8.9% 甲基丙烯酸， 8.3% 茛烯， 81.3% 甲基丙烯酸异冰片酯和 1.5% 重质馏分的粗反应产物然后在减压下蒸馏。

中间蒸馏馏分或中馏分富含甲基丙烯酸和茛烯，可将其循环送入后续操作。

相同的树脂填料连续使用 6 次而不会使其性能降低。

纯甲基丙烯酸异冰片酯达到 99.8 - 99.9% 的纯度。

操作结果的平衡值如下：

甲基丙烯酸转化率： 78%，

茛烯转化率： 86 %，

甲基丙烯酸异冰片酯收率(相对于甲基丙烯酸)： 75 %，及

选择性(相对于甲基丙烯酸)： 96 %。

实施例 2

重复实施例 1，其中仅将部分反应物引入填料。

将 201.9g 用 250ppm EMHQ 稳定的甲基丙烯酸， 87g 茛烯， 0.15g 吩噻嗪和 0.15g Topanol A(2,4-二甲基-6-叔丁基苯酚) 引入混合釜中。混合物 10 分钟内循环通过树脂筒(63g 无水 Amberlyst 15 树脂)，其流量为 4 升/小时。

反应物的其余部分在 1 小时内以甲基丙烯酸/茛烯的 20/80 混合物形式引入(87g 甲基丙烯酸； 348.2g 茛烯)，同时将温度调为 40 °C。

在完全引入物流时， 40 °C 下反应时间持续 3.5 小时。

含有 9 % 甲基丙烯酸， 8 % 茛烯， 81 % 甲基丙烯酸异冰片酯和 2% 重质产物的粗产物按实施例 1 提纯。

实施例 3

重复实施例 1，其中用丙烯酸代替甲基丙烯酸。

将 234g 用 200ppm EMHQ 稳定的丙烯酸， 420g 茛烯和 0.13g 吩

噻嗪引入混合釜。

混合物冷却到 16 °C 后循环通过树脂筒(63g 无水 Amberlyst 15 树脂), 循环流量为 4 升/小时。

混合釜温度调为 25 - 30 °C。

反应时间为 4 小时。

含有 6% 丙烯酸, 7% 茛烯, 85% 丙烯酸异冰片酯和 2% 重质产物的粗反应产物在减压下蒸馏。

该试验的物料平衡如下:

丙烯酸转化率: 83 %,

茛烯转化率: 89 %,

收率(相对于丙烯酸): 79%, 及

选择性(相对于丙烯酸): 94 %。

实施例 4

重复实施例 2, 其中用丙烯酸代替甲基丙烯酸。

将 149.6g 用 200ppm EMHQ 稳定的丙烯酸, 84g 茛烯和 0.13g 吩噻嗪引入混合釜中。

反应混合物冷到约 16 - 18 °C 后使其循环通过树脂筒(63g 无水 Amberlyst 15)。

以 4 升/小时的流量循环 10 分钟后, 再开始向混合釜中引入 20/80 的丙烯酸/茛烯混合物(84g/336g), 同时将温度调为 25 - 30 °C。

反应物的其余部分在 1 小时内引入。

在 25 - 30 °C 下反应时间持续 3 小时。

含有 5.5% 丙烯酸, 6 % 茛烯, 85 % 丙烯酸异冰片酯和 2 - 3 % 重质产物的粗反应产物经减压蒸馏而得以提纯。

所得转化率/收率/选择性值与试验 3 相同。

实施例 5

将间歇方法(反应物和酸性树脂在机械搅拌反应器中接触)与混合回路方法进行对比:

(温度, 酸/茛烯摩尔比和整个反应时间等条件在间歇方法情况下与混合回路方法情况下相同)。

%				
	甲基丙烯酸	茛烯	甲基丙烯酸 异冰片酯	重质产物
甲基丙烯酸异冰片酯				
间歇方法	9.7	9.2	78.5	2
混合回路方法	8.9	8.3	81.3	1.5
	丙烯酸	% 茛烯	丙烯酸异 冰片酯	重质产物
丙烯酸异冰片酯				
间歇方法	6.5	6	83	4.5
混合回路方法	6	6	85	3

实施例 5 表明: 除了混合回路方法所提供的实际优越性(更好地控制反应放热, 去除树脂过滤步骤)之外, 所得到的粗反应产物含有更少的在蒸馏期间易逆反应成难于与甲基丙烯酸异冰片酯, 尤其是与丙烯酸异冰片酯分离的重质副产物。

图 1

