



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101631760 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 200880005188. 1

(22) 申请日 2008. 02. 11

(30) 优先权数据

07102484. 8 2007. 02. 15 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 08. 14

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/051586 2008. 02. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02008/098887 DE 2008. 08. 21

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 H·伯格曼 F·赫弗尔 M·安琪儿

(74) 专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司

11285

代理人 钟守期 唐铁军

(51) Int. Cl.

C07D 207/273(2006. 01)

C07D 207/26(2006. 01)

C07C 67/08(2006. 01)

C07C 69/54(2006. 01)

(56) 对比文件

GB 930668 A, 1963. 07. 10, 说明书第 6 页第 67-101 行, 实施例 1-10、权利要求 1-6, 8, 9, 11.

GB 930668 A, 1963. 07. 10, 说明书第 6 页第 67-101 行, 实施例 1-10、权利要求 1-6, 8, 9, 11.

W0 2007014935 A1, 2007. 02. 08, 权利要求 1-10.

W0 2006012980 A1, 2006. 02. 09, 权利要求 1-10.

W0 03006568 A1, 2003. 01. 23, 说明书第 20 页第 8-25 行.

审查员 李钊博

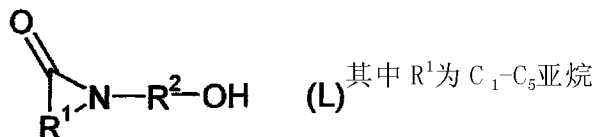
权利要求书 1 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯的催化制备方法

(57) 摘要

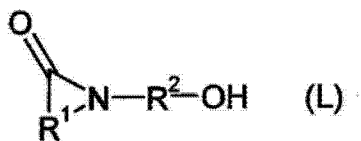
本发明涉及一种制备 N-羟烷基化内酰胺(L)的(甲基)丙烯酸酯(F)的方法,在该方法中,在至少一种选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物的催化剂(K)的存在下,使 N-羟烷基化内酰胺与(甲基)丙烯酸发生酯化或与至少一种(甲基)丙烯酸酯(D)发生酯交换,



基或被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个被取代或未被取代的亚氨基和 / 或被一个或多个环烷基、-(CO)、-O(CO)O、-(NH)(CO)O、-O(CO)(NH)、-O(CO) 或 -(CO)O 基团间隔的 C₂-C₂₀ 亚烷基,其中所述亚烷基基团可各自被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代,条件为 R¹ 所具有的原子中必须只能是碳原子直接连接内

酰胺的羰基, R² 为 C₁-C₂₀ 亚烷基、C₅-C₁₂ 亚环烷基 C₆-C₁₂ 亚芳基或被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个被取代或未被取代的亚氨基和 / 或被一个或多个环烷基、-(CO)、-O(CO)O、-(NH)(CO)O、-O(CO)(NH)、-O(CO) 或 -(CO)O 基团间隔的 C₂-C₂₀ 亚烷基,其中所述基团可各自被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代,或 R²-OH 为一个式 -[X_i]_k-H 的基团, k 为 1 至 50, 并且 X_i, 对于 i = 1 至 k 的情况,可各自独立地选自 -CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-N(H)-、-CH₂-CH₂-CH₂-N(H)-、-CH₂-CH(NH₂)-、-CH₂-CH(NHCHO)-、-CH₂-CH(CH₃)-O-、-CH(CH₃)-CH₂-O-、-CH₂-C(CH₃)₂-O-、-C(CH₃)₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-O-、-CH₂-CHVin-O-、-CHVin-CH₂-O-、-CH₂-CHPh-O- 和 CHPh-CH₂-O-, 其中 Ph 为苯基, 并且 Vin 为乙烯基。

1. 一种制备 N-羟烷基化内酰胺的 (甲基) 丙烯酸酯的方法, 其中, 使下列式 (L) 的环状 N-羟烷基化内酰胺在至少一种选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物的催化剂的存在下, 与 (甲基) 丙烯酸进行酯化或与至少一种 (甲基) 丙烯酸酯进行酯交换,



其中

R^1 选自 1, 2-亚乙基、1, 2-亚丙基、1, 1-二甲基-1, 2-亚乙基、1-羟甲基-1, 2-亚乙基、2-羟基-1, 3-亚丙基、1, 3-亚丙基、1, 4-亚丁基、1, 5-亚戊基、2-甲基-1, 3-亚丙基、2-乙基-1, 3-亚丙基、2, 2-二甲基-1, 3-亚丙基和 2, 2-二甲基-1, 4-亚丁基,

R^2 选自 1, 2-亚乙基、1, 2-亚丙基、1, 1-二甲基-1, 2-亚乙基、1-羟甲基-1, 2-亚乙基、2-羟基-1, 3-亚丙基、1, 3-亚丙基、1, 4-亚丁基、1, 6-亚己基、2-甲基-1, 3-亚丙基、2-乙基-1, 3-亚丙基、2, 2-二甲基-1, 3-亚丙基和 2, 2-二甲基-1, 4-亚丁基、1, 2-亚环戊基、1, 3-亚环戊基、1, 2-亚环己基、1, 3-亚环己基、邻-亚苯基、3-氧杂-1, 5-亚戊基、3, 6-二氧杂-1, 8-亚辛基和 3, 6, 8-三氧杂-1, 11-亚十一烷基。

2. 权利要求 1 的方法, 其中所述碱金属氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾, 所述碱土金属氢氧化物选自氢氧化镁和氢氧化钙。

3. 权利要求 1 或 2 的方法, 其中所使用的催化剂为选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾的碱金属氢氧化物。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所使用的催化剂为通式 $\text{M}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_n$ 或 $\text{M}(\text{acac})_n$ 的金属乙酰丙酮化物, 其中 M 选自过渡金属、碱金属、碱土金属和铝。

5. 权利要求 1 或 4 的方法, 其中所使用的金属乙酰丙酮化物为乙酰丙酮锂、乙酰丙酮钠、乙酰丙酮钾或乙酰丙酮钙。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述式 (L) 的环状 N-羟烷基化内酰胺选自 N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮、N-(2-羟丙基) 吡咯烷酮、N-(2'-(2-羟基乙氧基) 乙基) 吡咯烷酮、N-(2-羟乙基) 己内酰胺、N-(2-羟丙基) 己内酰胺和 N-(2'-(2-羟基乙氧基) 乙基) 己内酰胺。

7. 权利要求 1 的方法, 其中在反应过程中向反应混合物中连续通入含氧气体。

N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯的催化制备方法

[0001] 本发明涉及一种催化制备 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯的方法及其用途。

[0002] 在本发明中,(甲基)丙烯酸应理解为意指丙烯酸和/或甲基丙烯酸,(甲基)丙烯酸酯应理解为意指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0003] (甲基)丙烯酸酯通常通过将(甲基)丙烯酸催化酯化或将其他(甲基)丙烯酸酯与醇进行酯交换而制备。由于常常使用强酸和强碱,因此通常无法用该方法以可控方式通过酯化或酯交换来制备对酸或碱敏感的(甲基)丙烯酸酯。

[0004] N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯是已知的。

[0005] WO 03/006568 A1 描述了使用对甲苯磺酸作催化剂的情况下用羟乙基吡咯烷酮对丙烯酸进行酸性酯化。但产率仅为 71%。

[0006] 在本申请优先权日仍待公开的德国申请 DE 10 2005 052 931.3 公开了一种制备 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯的催化方法,其中酯化或酯交换在一种非均相的无机盐的存在下进行。

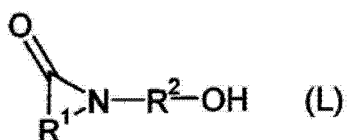
[0007] DE 1 595 233 和 GB 930 668 公开了在碱金属醇盐和铵醇盐以及钛四醇盐的存在下 N-羟烷基内酰胺与(甲基)丙烯酸酯的酯交换。这些方法的缺点在于痕量催化剂残留在产物中影响了接下来的所有聚合,因此必须以一种复杂方式将其从产物中除去。所述除去通常通过水洗进行,因此其后必须干燥产物。

[0008] GB 930 668 也描述了通过使 N-羟烷基内酰胺与(甲基)烯丙酰氯反应而制备 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯。但是,在所描述的反应中使用(甲基)烯丙酰氯导致盐的形成,并且由于其高反应性,导致发生非选择性反应,例如迈克尔加成反应。

[0009] 因此本发明的一个任务在于提供一种可由简单反应物高转化率和高纯度地制备 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯的替代方法。合成应该在温和条件下进行,从而使得到的产物具有较低的色数和较高的纯度。特别是,该方法应可在工业上实施。

[0010] 所述任务通过一种制备 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯(F)的方法而实现,在该方法中,环状 N-羟烷基化内酰胺(L)在至少一种选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物的催化剂(K)的存在下,与(甲基)丙烯酸(S)进行酯化或与至少一种(甲基)丙烯酸酯(D)进行酯交换,

[0011]



[0012] 其中

[0013] R^1 为 C_1 - C_5 亚烷基或被一个或多个氧和/或硫原子和/或一个或多个被取代或未被取代的亚氨基和/或被一个或多个环烷基、 $-(\text{CO})-$ 、 $-0(\text{CO})0-$ 、 $-(\text{NH})(\text{CO})0-$ 、 $-0(\text{CO})(\text{NH})-$ 、 $-0(\text{CO})-$ 或 $-(\text{CO})0-$ 基团间隔的 C_2 - C_{20} 亚烷基,其中所提及的基团可各自被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和/或杂环取代,

[0014] 条件为 R^1 只有碳原子直接连接内酰胺的羰基，

[0015] R^2 为 C_1-C_{20} 亚烷基、 C_5-C_{12} 亚环烷基、 C_6-C_{12} 亚芳基或被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个被取代或未被取代的亚氨基和 / 或被一个或多个环烷基、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-(NH)(CO)O-$ 、 $-O(CO)(NH)-$ 、 $-O(CO)-$ 或 $-(CO)O-$ 基团间隔的 C_2-C_{20} 亚烷基，其中所述基团可各自被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代，或者

[0016] R^2-OH 为一个式 $-[X_i]_k-H$ 的基团，

[0017] k 为 1 至 50 的数字，并且

[0018] X_i ，对于 $i=1$ 至 k 的情况可各自独立地选自 $-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-N(H)-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-N(H)-$ 、 $-CH_2-CH(NH_2)-$ 、 $-CH_2-CH(NHCHO)-$ 、 $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 、 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHVin-O-$ 、 $-CHVin-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-CHPh-O-$ 和 $-CHPh-CH_2-O-$ ，其中 Ph 为苯基， Vin 为乙烯基。

[0019] 下文中，也可将反应物（甲基）丙烯酸（S）和（甲基）丙烯酸酯（D）一起概括为术语（甲基）丙烯酸化合物（B）。

[0020] 通过本发明方法，可实现具有至少一个以下优点的 N-羟烷基化内酰胺的（甲基）丙烯酸酯的制备：

[0021] - 高产率，

[0022] - 温和的反应条件，

[0023] - 良好的色数，和

[0024] - 无需洗涤步骤来纯化反应混合物。

[0025] 在以上限定中，

[0026] 任选被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的 C_1-C_{20} 亚烷基为，例如亚甲基、1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,6-亚己基、2-甲基-1,3-亚丙基、2-乙基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,4-亚丁基，

[0027] 任选被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的 C_5-C_{12} 亚环烷基为，例如亚环丙基、亚戊环基、亚环己基、亚环辛基、亚环十二烷基，

[0028] 任选被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和 / 或杂环取代的、被一个或多个氧和 / 或硫原子和 / 或一个或多个被取代或未被取代的亚氨基和 / 或被一个或多个环烷基、 $-(CO)-$ 、 $-O(CO)O-$ 、 $-(NH)(CO)O-$ 、 $-O(CO)(NH)-$ 、 $-O(CO)-$ 或 $-(CO)O-$ 基团间隔的 C_1-C_{12} 亚烷基为，例如 1-氧杂-1,3-亚丙基、1,4-二氧杂-1,6-亚己基、1,4,7-三氧杂-1,9-亚壬基、1-氧杂-1,4-亚丁基、1,5-二氧杂-1,8-亚辛基、1-氧杂-1,5-亚戊基、1-氧杂-1,7-亚庚基、1,6-二氧杂-1,10-亚癸基、1-氧杂-3-甲基-1,3-亚丙基、1-氧杂-3-甲基-1,4-亚丁基、1-氧杂-3,3-二甲基-1,4-亚丁基、1-氧杂-3,3-二甲基-1,5-亚戊基、1,4-二氧杂-3,6-二甲基-1,6-亚己基、1-氧杂-2-甲基-1,3-亚丙基、1,4-二氧杂-2,5-二甲基-1,6-亚己基、1-氧杂-1,5-亚戊-3-烯基、1-氧杂-1,5-亚戊-3-炔基、1,1-亚环己基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基或 1,4-亚环己基、1,2-亚环戊基或 1,3-亚环戊基、1,2-亚苯基、1,3-亚苯基或 1,4-亚苯基、4,4'-亚联苯基、1,4-二氮杂-1,4-亚丁基、1-氮杂-1,3-亚丙基、1,4,7-三氮杂-1,7-亚庚基、1,4-二氮杂-1,6-亚己基、1,4-二氮杂-7-氧杂-1,7-亚庚基、4,7-二氮杂-1-氧杂-1,7-亚庚基、4-氮杂-1-氧杂-1,6-亚

己基、1-氮杂-4-氧杂-1,4-亚丁基、1-氮杂-1,3-亚丙基、4-氮杂-1-氧杂-1,4-亚丁基、4-氮杂-1,7-二氧杂-1,7-亚庚基、4-氮杂-1-氧杂-4-甲基-1,6-亚己基、4-氮杂-1,7-二氧杂-4-甲基-1,7-亚庚基、4-氮杂-1,7-二氧杂-4-(2'-羟乙基)-1,7-亚庚基、4-氮杂-1-氧杂-(2'-羟乙基)-1,6-亚己基或1,4-亚哌嗪基,并且

[0029] 任选被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、杂原子和/或杂环取代的C₆-C₁₂亚芳基为,例如1,2-亚苯基,1,3-亚苯基或1,4-亚苯基、4,4'-亚联苯基、亚甲苯基或亚二甲苯基。

[0030] R¹的实例有1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,1-二甲基-1,2-亚乙基、1-羟甲基-1,2-亚乙基、2-羟基-1,3-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,5-亚戊基、2-甲基-1,3-亚丙基、2-乙基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基和2,2-二甲基-1,4-亚丁基;优选1,4-亚丁基、1,5-亚戊基和1,3-亚丙基;特别优选1,3-亚丙基。

[0031] R²的实例有1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,1-二甲基-1,2-亚乙基、1-羟甲基-1,2-亚乙基、2-羟基-1,3-亚丙基、1,3-亚丙基、1,4-亚丁基、1,6-亚己基、2-甲基-1,3-亚丙基、2-乙基-1,3-亚丙基、2,2-二甲基-1,3-亚丙基和2,2-二甲基-1,4-亚丁基、1,2-亚环戊基、1,3-亚环戊基、1,2-亚环己基、1,3-亚环己基、邻-亚苯基、3-氧杂-1,5-亚戊基、3,6-二氧杂-1,8-亚辛基和3,6,8-三氧杂-1,11-亚十一烷基;优选1,2-亚乙基、1,2-亚丙基、1,3-亚丙基;特别优选1,2-亚乙基和1,2-亚丙基,并且极特别优选1,2-亚乙基。

[0032] 优选的(L)为N-(2-羟乙基)吡咯烷酮、N-(2-羟丙基)吡咯烷酮、N-(2'-(2-羟基乙氧基)乙基)吡咯烷酮、N-(2-羟乙基)己内酰胺、N-(2-羟丙基)己内酰胺和N-(2'-(2-羟基乙氧基)乙基)己内酰胺;优选N-(2-羟乙基)吡咯烷酮和N-(2-羟丙基)吡咯烷酮;特别优选N-(2-羟乙基)吡咯烷酮。

[0033] 当N-羟基化内酰胺(L)具有旋光活性时,它们优选以外消旋式或非对映体混合物形式使用,但是也可以以纯对映体或非对映体或者以对映体混合物形式使用。

[0034] 对于反应步骤而言,根据本发明,与(甲基)丙烯酸(S)的酯化或优选与至少一种——优选只有一种——(甲基)丙烯酸酯(D)的酯交换在至少一种催化剂(K)的存在下实现,所述催化剂选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物。

[0035] 可使用(甲基)丙烯酸(S)进行酯化,或使用饱和醇的(甲基)丙烯酸酯(D)进行酯交换,优选(甲基)丙烯酸的饱和的C₁-C₁₀烷基酯或C₃-C₁₂环烷基酯,更优选(甲基)丙烯酸的饱和的C₁-C₄烷基酯。

[0036] 在本文中,饱和意指不含C-C多重键的化合物(当然(甲基)丙烯酰单元中的C=C双键除外)。

[0037] 化合物(D)的实例有(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正辛酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯、1,2-乙二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,2-乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯和1,6-己二醇单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯和季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯。

[0038] 特别优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸-2-乙基己基酯,极特别优选(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯和(甲

基)丙烯酸正丁酯,特别是(甲基)丙烯酸甲酯和(甲基)丙烯酸乙酯,尤其是(甲基)丙烯酸甲酯。

[0039] 可用于本发明的催化剂(K)选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物。

[0040] 这些催化剂可为均相的或非均相的。本发明中的非均相催化剂为在25℃的反应介质中溶解度不高于1g/l、优选不高于0.5g/l并且更优选不高于0.25g/l的催化剂。

[0041] 在本申请中,碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物应理解为意指 pK_b 值不大于7.0、优选不大于6.0,更优选不大于4.0的碱性化合物。

[0042] 碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物可以以固体形式或诸如水溶液等溶液的形式使用。优选在本发明方法中使用固体形式的碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物。

[0043] 适宜的碱金属氢氧化物有,例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾。适宜的碱土金属氢氧化物有,例如氢氧化镁和氢氧化钙。优选碱金属氢氧化物,例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾。

[0044] 同样适宜的催化剂(K)为金属乙酰丙酮化物。金属乙酰丙酮化物为具有2,4-戊二酮(乙酰丙酮)的烯醇化物阴离子的金属螯合物,具有通式 $M(C_5H_7O_2)_n$ 或 $M(acac)_n$ 。可用的金属M包括多种金属,尤其是过渡金属。优选地,金属M选自过渡金属、碱金属、碱土金属和铝。适宜的碱金属和碱土金属有,例如锂、钠、钾、镁和钙。优选使用铝、锂、钠、钾和钙。所用过渡金属优选钛、锆、铬、锰、钴、镍和铜。优选的此类代表为乙酰丙酮锂($Li(acac)$)、乙酰丙酮钠($Na(acac)$)和乙酰丙酮钾($K(acac)$),以及乙酰丙酮钙($Ca(acac)_2$)。

[0045] 由催化剂(K)催化的酯化或酯交换通常在30至140℃、优选30至100℃、更优选40至90℃,最优选50至80℃进行。

[0046] 在本发明方法的一个优选实施方案中,反应在例如200hPa至常压下、优选200-600hPa、更优选300-500hPa的轻度真空下进行,同时应将酯化过程中释放的水或者酯交换中形成的低沸点的醇——如果合适,作为共沸混合物——蒸馏出。

[0047] 由催化剂(K)催化的酯化或酯交换反应中,(甲基)丙烯酸(S)或(甲基)丙烯酸酯(D)与N-羟烷基化内酰胺(L)之间的摩尔比通常为1-6:1mol/mol、优选1-5:1mol/mol,更优选1-4:1mol/mol。

[0048] 由催化剂(K)催化的酯化或酯交换的反应时间通常为45min至18小时,优选2小时至12小时,更优选3至10小时。

[0049] 反应介质中催化剂(K)——选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物——的含量通常在约0.01-5mol%、优选0.1-3mol%,特别优选0.3-2mol%的范围内,基于所用的N-羟烷基化内酰胺(L)的总量计。

[0050] 在酯化或酯交换中,聚合抑制剂(如下文所述)是绝对必需的。

[0051] 优选在由催化剂(K)催化的反应过程中存在含氧的气体(见下文)。

[0052] 因此,在本发明方法的一个优选实施方案中,在反应过程中向反应混合物中连续通入含氧气体。对于粗制产物的进一步处理,例如蒸馏或精馏,同样优选连续通入氧气。

[0053] 在本发明的酯化或酯交换中,得到的产物通常具有500APHA以下、优选200APHA以下、特别优选150APHA以下的色数(参照DIN ISO 6271)。

[0054] 反应可在有机溶剂或其混合物中或不添加溶剂的情况下进行。混合物通常基本无

水,即,水含量在 10 重量 % 以下、优选 5 重量 % 以下、更优选 1 重量 % 以下,最优选 0.5 重量 % 以下。通常,水含量在 100–5000ppm、优选 500–1000ppm 的范围内。此外,混合物基本不含伯醇和仲醇,即,醇含量在 10 重量 % 以下、优选 5 重量 % 以下、更优选 1 重量 % 以下并且最优选 0.5 重量 % 以下。

[0055] 适宜的有机溶剂为已知的用于此目的的那些溶剂,例如一元叔醇如 C_3 – C_6 醇、优选叔丁醇、叔戊醇,吡啶、聚 C_1 – C_4 二元醇二 C_1 – C_4 烷基醚,优选聚乙二醇二 C_1 – C_4 烷基醚,例如 1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲基醚、聚乙二醇二甲基醚 500、 C_1 – C_4 亚烷基碳酸酯,尤其是 1,2-丙二醇碳酸酯、乙酸 C_3 – C_6 烷基酯,尤其是乙酸叔丁酯、THF、甲苯、1,3-二氧戊环、丙酮、异丁基甲基酮、乙基甲基酮、1,4-二噁烷、叔丁基甲基醚、环己烷、甲基环己烷、甲苯、己烷、二甲氧基甲烷、1,1-二甲氧基乙烷、乙腈,及它们的单相或多相混合物。

[0056] 在酯交换的一个特别优选的实施方案中,反应在用作反应物的(甲基)丙烯酸酯(D)中进行。极特别优选以这样一种方式进行反应,反应结束之后,得到的产物(F)为约 10–80 重量 % 的用作反应物的(甲基)丙烯酸酯(D)的溶液形式,尤其是为约 20–50 重量 % 的溶液。

[0057] 反应物以溶解的形式、悬浮固体或以乳液的形式存在于反应介质。在本发明方法的一个优选的实施方案中,催化剂(K)——选自碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物和金属乙酰丙酮化物——在无溶剂的情况下使用,并且优选以固体形式使用。

[0058] 反应可在例如管式反应器或搅拌反应器组中连续进行,也可间歇进行。但是,在本发明方法的一个优选实施方案中,所有的反应物、以及稳定剂和催化剂(K)均在反应开始时完全添加,即,不是在反应过程连续添加。

[0059] 反应可在所有适于这类反应的反应器中进行。所述反应器为本领域技术人员已知。优选在搅拌釜反应器或固定床反应器中实施该反应。

[0060] 可使用任何方法使反应混合物混合。不需要专门的搅拌装置。可通过例如注入气体优选含氧气体(见下文)而进行混合。反应介质可为单相或多相的,并且反应物在其中溶解、悬浮或乳化。调节反应过程中的温度至所需值,如果需要,可升高或降低反应过程中的温度。

[0061] 酯化过程中的水或酯交换过程中由(甲基)丙烯酸酯(D)释放的醇以一种本身已知的方式连续地或逐步地除去,例如通过抽真空、除去共沸物、汽提、吸收、全蒸发和膜渗透、或萃取而除去。

[0062] 有利地,酯化或酯交换在含氧气体、优选空气或空气–氮气混合物的存在下进行。

[0063] 汽提可通过例如通入含氧气体、优选空气或空气–氮气混合物,使其穿过反应混合物而进行,如果合适还可附加蒸馏。如上文已述,在本发明方法的一个优选实施方案中,反应期间向反应混合物中连续引入含氧气体。

[0064] 适用于吸附的介质优选为分子筛或沸石(孔径在例如约 **3–10Å** 的范围内),通过蒸馏或借助适宜的半透膜而除去。

[0065] 但是,也可将分离出的(甲基)丙烯酸酯(D)及其母体醇的混合物——通常形成一种共沸物——直接进料到一个制备(甲基)丙烯酸酯(D)的设备中,从而将其再用于与(甲基)丙烯酸的酯化中。

[0066] 反应结束后,由酯化或酯交换得到的反应混合物可无需进一步纯化而使用,或如

果需要,可将其在另一步骤中纯化。

[0067] 通常地,在纯化步骤中,仅将所用的催化剂 (K) 从反应混合物中除去,并将反应产物从所用的任何有机溶剂中除去。

[0068] 催化剂 (K) 的除去通常通过过滤、电滤、吸收、离心分离或溶析,或通过蒸馏或精馏进行。移除的催化剂 (K) 可随后用于另外的反应中。

[0069] 有机溶剂的除去通常通过蒸馏、精馏进行,或对于固体反应产物,通过过滤进行。

[0070] 但是,在纯化步骤中,优选只除去催化剂 (K) 和如果合适所用的任何溶剂。

[0071] 优选将如果合适已纯化的反应混合物进行蒸馏,其中将 N-羟烷基化内酰胺的 (甲基)丙烯酸酯 (F) 通过蒸馏从未反应的 (甲基)丙烯酸 (S) 或未反应的 (甲基)丙烯酸酯 (D) 及形成的任何副产物中分离。如上文所述,在通过蒸馏或精馏对粗制产物的后处理中,同样优选连续通入氧。

[0072] 蒸馏单元大部分情况下为常规式样的带有一个循环蒸发器和冷凝器的精馏塔。优选进料到底部区域;底部温度例如 130-160°C、优选 150-160°C,顶部温度优选为 140-145°C,顶部压力为 3-20mbar、优选 3-5mbar。应认识到的是,本领域技术人员还可确定通过蒸馏纯化具体的 N-羟烷基化内酰胺的 (甲基)丙烯酸酯 (F) 的其他温度和压力范围。重要的是,在使所需产物的降解反应水平最小的条件下将所需产物从反应物和副产物中分离出。

[0073] 蒸馏单元通常具有 5-50 个理论塔板。

[0074] 蒸馏单元具有已知的式样并且具有常规的内部构件。可用的塔内部构件基本上包括所有常规内部构件,例如塔板、规整填料和 / 或不规则填料。塔板优选泡罩板、筛板、阀板、索尔曼 (Thormann) 塔板和 / 或穿流塔板;不规则填料优选含有环、螺旋、鞍状物、拉西环 (Raschig ring)、Intos 环或鲍尔环 (Pall ring)、筒鞍型 (Barrel saddle) 或矩鞍型 (Intalox saddle)、Top-Pak 等,或编织物的那些填料。

[0075] 优选非连续地蒸馏出所需产物,该方式首先从反应混合物中除去低沸物,主要为溶剂或未反应的 (甲基)丙烯酸 (S) 或 (甲基)丙烯酸酯 (D)。除去这些低沸物后,升高蒸馏温度和 / 或降低真空度,蒸馏出所需产物。

[0076] 剩余的蒸馏残余物大部分情况下被舍弃。

[0077] 本发明的酯化或酯交换的反应条件较为温和。由于较低温度和其他温和条件,可防止反应中例如原本可由强酸性或强碱性催化剂引起的或通过不希望发生的所用 (甲基)丙烯酸化合物 (B) 的自由基聚合而导致的副产物的形成,否则,这些副产物的形成可能通过添加稳定剂进行预防。

[0078] 在本发明反应中,除任何情况下存在于 (甲基)丙烯酸化合物 (B) 中的贮存稳定剂之外,还可向反应混合物中以例如 50-2000ppm 的量添加额外的稳定剂,例如氢醌一甲基醚、吩噻嗪、酚,如 2-叔丁基-4-甲基酚、6-叔丁基-2,4-二甲基酚,或 N-氧基化物 (N-oxy1) 如 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基化物、4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基化物或来自 BASF 股份公司的 Uvinul® 4040P,或诸如来自 BASF 股份公司的 Kerobir® BPD (N, N' -二-仲丁基-对苯二胺) 等胺类。

[0079] 本发明中所用催化剂 (K) 仅显示出较低的副反应倾向。

[0080] 此外,在本发明反应条件下,反应极具选择性;通常存在小于 10%、优选小于 5% 的

副产物(以转化率计)。

[0081] 根据本发明制备的 N-羟烷基化内酰胺的(甲基)丙烯酸酯(F)可用作例如分散体——如丙烯酸系分散体(acrylic dispersion)——制备中的单体和共聚单体,作为例如辐射固化涂层组合物或涂料优选外部涂料中的活性稀释剂,并且还可用作造纸领域中的分散体系。

[0082] 以下实例意在说明本发明的特性而非对其进行限制。

实施例

[0083] 除非另有指明,本文中所有的“份数”应理解为意指“重量份”。

[0084] 实施例 1

[0085] 用氢氧化锂作为催化剂来制备 N-(2-羟乙基)吡咯烷酮甲基丙烯酸酯,并随后进行纯化蒸馏

[0086]



[0087] 酯交换在带有 Oldershaw 塔和液体分布器的 750ml 小型反应器中进行。回流比为 25:1 (回流:流出),搅拌速度(Anker 搅拌器)为 400rpm,并且空气通入量为 1.5l/h。

[0088] 首先将装置中装入 280mg 氢醌一甲基醚(350ppm)、40mg 吩噻嗪(50ppm)、600g(6.0mol) 甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 194g(1.5mol) 羟乙基吡咯烷酮,并进行搅拌。随后,添加 0.72g(30mmol;2.0mol%,基于羟乙基吡咯烷酮计)固态氢氧化锂,建立真空(300mbar),并加热该悬浮液(夹套温度通过恒温器调至 120℃)。约 10 分钟后,悬浮液开始沸腾;选择该时间作为起始点(t=0min)。反应过程中,连续除去馏出物(MMA 和甲醇的共沸混合物)。300min 后,停止反应并且打破真空。冷却悬浮液,然后通过压力吸滤器过滤。得到 494g 粗产物。

[0089] 随后,向 247g 该粗制产物中添加 200ppm Kerobit®BPD(BASF 股份公司,N,N'-二仲丁基-对苯二胺)进行稳定。在减压下蒸馏混合物,这样首先除去过量的甲基丙烯酸甲酯,随后得到有价值的产物(131-132℃,1.3mbar)。蒸馏过程中,将氧通入蒸馏的混合物中。

[0090] 得到 133.5g(90%的产率)具有以下组成(GC 分析)的产物:97.8%N-(2-羟乙基)吡咯烷酮甲基丙烯酸酯、0.6%羟乙基吡咯烷酮、0.2%甲基丙烯酸甲酯和 1.4%其他副产物。APHA 色数为 67。底部剩余 6g 残余物。

[0091] 实施例 2

[0092] 用氢氧化钠作为催化剂来制备 N-(2-羟乙基)吡咯烷酮甲基丙烯酸酯,并随后进行纯化蒸馏。

[0093] 类似地重复实施例 1,不同之处在于使用 1.2g(30mmol;2.0mol%,基于羟乙基吡咯烷酮计)固态氢氧化钠代替氢氧化锂作为催化剂。120min 后停止反应,并打破真空。冷却悬浮液,然后通过压力吸滤器过滤。得到 644g 粗制产物。

[0094] 随后,向该粗制产物中添加 200ppm Kerobit®BPD(BASF 股份公司,N,N'-二仲丁基-对苯二胺)进行稳定。在减压下蒸馏混合物,这样首先除去过量的甲基丙烯酸甲酯,然

后得到有价值的产物 (142–144°C, 2.8mbar)。蒸馏过程中,将氧通入蒸馏的混合物中。

[0095] 得到 258g (87% 的产率) 具有以下组成 (GC 分析) 的产物 :95.5%N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯、0.6% 羟乙基吡咯烷酮、0.1% 甲基丙烯酸甲酯和 1.4% 其他副产物。APHA 色数为 50。底部剩余 14g 残余物。

[0096] 实施例 3

[0097] 用氢氧化钾作为催化剂来制备 N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯,并随后进行纯化蒸馏。

[0098] 类似地重复实施例 1,不同之处在于使用 1.68g (30mmol;2.0mol%, 基于羟乙基咪唑计) 固态氢氧化钾代替氢氧化锂作为催化剂。120min 后停止反应,并打破真空。冷却悬浮液,然后通过压力吸滤器过滤。得到 636g 粗制产物。

[0099] 随后,向该粗制产物中添加 200ppm Kerobit®BPD (BASF 股份公司, N,N'-二-仲丁基-对苯二胺) 进行稳定。在减压下蒸馏混合物,这样首先除去过量的甲基丙烯酸甲酯,然后得到有价值的产物 (156–158°C, 5.5mbar)。蒸馏过程中,将氧通入蒸馏的混合物中。

[0100] 得到 258g (79% 的产率) 具有以下组成 (GC 分析) 的产物 :98.5%N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯、0.5% 羟乙基吡咯烷酮和 1.4% 其他副产物。甲基丙烯酸甲酯不再存在。APHA 色数为 58。底部剩余 45g 残余物。

[0101] 实施例 4

[0102] 用氢氧化锂作催化剂来制备 N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯,无吩噻嗪作稳定剂并且其后不进行纯化蒸馏。

[0103] 首先向实施例 1 所述装置中装入 280mg 氢醌一甲基醚 (350ppm)、600g (6.0mol) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和 194g (1.5mol) 羟乙基吡咯烷酮,并进行搅拌。随后,添加 1.08g (45mmol;3.0mol%, 基于羟乙基吡咯烷酮计) 固态氢氧化锂,建立真空 (300mbar),并加热该悬浮液 (夹套温度通过恒温器调至 120°C)。约 10 分钟后,悬浮液开始沸腾;选择该时间作为起始点 (t=0min)。反应过程中,连续除去馏出物 (MMA 和甲醇的共沸混合物)。180min 后,将底部温度调至 60°C,并在减压下除去过量的 MMA。随后,打破真空并冷却悬浮液,然后通过压力吸滤器过滤。得到 287g 具有以下组成 (GC 分析)、为淡黄色液体的粗制产物 (产率 97%):96.5%N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯、0.4% 羟乙基吡咯烷酮、0.7% 甲基丙烯酸甲酯和 2.3% 其他副产物。APHA 色数为 125。

[0104] 实施例 5

[0105] 用氢氧化钾作为催化剂来制备 N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯,无氢醌一甲基醚和吩噻嗪作稳定剂并且其后不进行纯化蒸馏。

[0106] 首先向实施例 1 所述装置中装入已用 15ppm 氢醌一甲基醚稳定过的 308g (3.1mol) 甲基丙烯酸甲酯 (MMA),和 100g (0.77mol) 羟乙基吡咯烷酮 (APHA 色数为 118),并进行搅拌。随后,添加 0.86g (15mmol;2.0mol%, 基于羟乙基吡咯烷酮计) 固态氢氧化钾,建立真空 (300mbar),并加热该悬浮液 (夹套温度通过恒温器调至 120°C)。约 10 分钟后,悬浮液开始沸腾;选择该时间作为起始点 (t=0min)。反应过程中,连续除去馏出物 (MMA 和甲醇的共沸混合物)。150min 后,将底部温度调至 60°C,并在减压下除去过量的 MMA。随后,打破真空并冷却悬浮液,然后通过压力吸滤器过滤。得到 143g 具有以下组成 (GC 分析) 的淡黄色液体状粗制产物 (产率 94%):95.3%N-(2-羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯、1.1% 羟乙基吡

咯烷酮、1.7% 甲基丙烯酸甲酯和 2.0% 其他副产物。APHA 色数为 92。

[0107] 实施例 6

[0108] 用乙酰丙酮钠作催化剂来制备 N-(2- 羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯, 并随后进行纯化蒸馏。

[0109] 类似地重复实施例 1, 不同之处在于使用 4.2g (30mmol; 2.0mol%, 基于羟乙基咪唑计) 固态乙酰丙酮钠代替氢氧化锂作为催化剂。180min 后停止反应, 并打破真空。冷却悬浮液, 然后通过压力吸滤器过滤。得到 457g 粗制产物。

[0110] 随后, 向 448g 该粗制产物中添加 200ppm Kerobit® BPD (BASF 股份公司, N, N' - 二 - 仲丁基 - 对苯二胺) 进行稳定。在减压下蒸馏混合物, 这样首先除去过量的甲基丙烯酸甲酯, 然后得到两馏分的有价值的产物 (148-149°C, 4mbar)。蒸馏过程中, 将氧注入蒸馏的混合物中。底部剩余 39g 残余物。

[0111] 得到 229g (产率 94%) 具有以下组成 (GC 分析) 和色数的产物:

[0112]

馏分	产物 ¹⁾	HEP ²⁾	MMA	副产物 ³⁾	色数 ¹⁾
	[%]	[%]	[%]	[%]	[APHA]
1 (183g)	95.1	2.7	0.5	1.7	63
2 (46g)	92.8	3.5	0.5	3.2	79

[0113] ¹⁾ N-(2- 羟乙基) 吡咯烷酮甲基丙烯酸酯

[0114] ²⁾ 羟乙基吡咯烷酮

[0116] ³⁾ 其他副产物总和