

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C07D 233/60 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200880005350.X

[43] 公开日 2009年12月30日

[11] 公开号 CN 101616899A

[22] 申请日 2008.2.11

[21] 申请号 200880005350.X

[30] 优先权

[32] 2007.2.15 [33] EP [31] 07102486.3

[32] 2007.2.21 [33] EP [31] 07102757.7

[86] 国际申请 PCT/EP2008/051585 2008.2.11

[87] 国际公布 WO2008/098886 德 2008.8.21

[85] 进入国家阶段日期 2009.8.17

[71] 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

[72] 发明人 H·博格曼 F·赫费尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
代理人 刘金辉 林柏楠

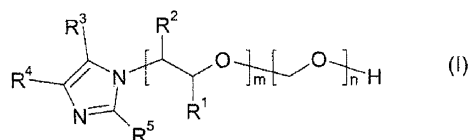
权利要求书3页 说明书17页

[54] 发明名称

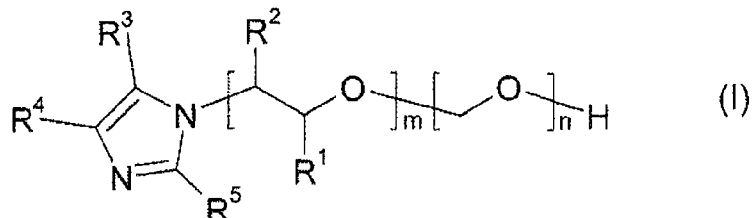
制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯的方法

[57] 摘要

本发明涉及通过在至少一种催化剂(K)存在下将 N-羟烷基化咪唑(I)用(甲基)丙烯酸(S)酯化或通过使其与至少一种(甲基)丙烯酸酯(D)酯交换制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯(F)的方法。在所述式(I)中, R¹和 R²独立代表氢或 C₁-C₂₀烷基, R³、R⁴和 R⁵独立代表氢或 C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷基羰基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀烯基羰基、C₂-C₂₀炔基、C₂-C₂₀炔基羰基、C₃-C₁₅环烷基、C₃-C₁₅环烷基羰基、芳基、芳基羰基、杂环或卤原子, m和n为0-20的整数, 其中m和n不能同时为0, 其中可以任意顺序包含变量m和n包括的具体单元, 其中当 m ≥ 2 时, 基团 R¹和 R²彼此独立在具体单元中。



1. 一种制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯(F)的方法, 其中在至少一种催化剂(K)存在下将 N-羟烷基化咪唑(I)用(甲基)丙烯酸(S)酯化或用至少一种(甲基)丙烯酸酯(D)酯交换:



其中

R^1 和 R^2 可各自独立为氢或 C_1 - C_{20} 烷基,

R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢或者 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{20} 烷基羰基、 C_2 - C_{20} 烯基、 C_2 - C_{20} 烯基羰基、 C_2 - C_{20} 炔基、 C_2 - C_{20} 炔基羰基、 C_3 - C_{15} 环烷基、 C_3 - C_{15} 环烷基羰基、芳基、芳基羰基、杂环或卤原子, 和

m 和 n 在每种情况下均各自为 0-20 的整数, 其中 m 和 n 不能同时为 0,

和其中变量 m 和 n 包括的具体单元可以任意顺序存在,

和其中在 $m \geq 2$ 的情况下, 各具体单元中的基团 R^1 和 R^2 在每种情况下均独立。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中 R^1 和 R^2 各自独立为氢或 C_1 - C_{10} 烷基。

3. 根据权利要求 2 的方法, 其中 R^1 和 R^2 各自独立为氢或甲基。

4. 根据权利要求 1 的方法, 其中 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢或 C_1 - C_{10} 烷基。

5. 根据权利要求 4 的方法, 其中 R^3 、 R^4 和 R^5 相同, 并各自为氢、甲基或乙基。

6. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中 m 和 n 各自为 0-10 的整数。

7. 根据前述权利要求中任一项的方法, 其中 N-羟烷基化咪唑(I)选自单烷基化咪唑和具有两个或更多个烷氧基单元的咪唑。

8. 根据权利要求 7 的方法, 其中单烷基化咪唑为 N-羟甲基咪唑或 N-

羟乙基咪唑。

9. 根据权利要求7的方法，其中具有两个或更多个烷氧基单元的咪唑为具有两个乙氧基或丙氧基单元的咪唑。

10. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中催化剂(K)选自：

- (K1)酸，
- (K2)路易斯酸，
- (K3)碱金属或碱土金属氢氧化物，
- (K4)无机盐，
- (K5)碱金属碱，
- (K6)叔氮碱，和
- (K7)有机锡化合物。

11. 根据权利要求10的方法，其中酸(K1)为 pK_a 不大于 7.0 的酸。

12. 根据权利要求10的方法，其中路易斯酸(K2)选自金属 C_1-C_6 醇盐和金属乙酰丙酮化物。

13. 根据权利要求12的方法，其中金属醇盐选自四异丙氧基钛($Ti(OiPr)_4$)、四异丁氧基钛($Ti(OiBu)_4$)和三异丙氧基铝($Al(OiPr)_3$)，其中金属乙酰丙酮化物选自乙酰丙酮钾($K(acac)$)和乙酰丙酮钛($Ti(acac)_4$)。

14. 根据权利要求10的方法，其中碱金属或碱土金属氢氧化物(K3)选自氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾。

15. 根据权利要求10的方法，其中无机盐(K4)具有至少一种选自碳酸根(CO_3^{2-})、碳酸氢根(HCO_3^-)、磷酸根(PO_4^{3-})、磷酸氢根(HPO_4^{2-})、磷酸二氢根($H_2PO_4^-$)、硫酸根(SO_4^{2-})、亚硫酸根(SO_3^{2-})和羧酸根(R^6-COO^-)的阴离子，其中 R^6 为 C_1-C_{18} 烷基或者任选间隔有一个或多个氧原子和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代的亚氨基的 C_2-C_{18} 烷基或 C_6-C_{12} 芳基。

16. 根据权利要求10-15中任一项的方法，其中无机盐(K4)具有至少一种选自碱金属、碱土金属、铵、铈、铁、锰、铬、钼、钴、镍或锌的阳离子。

17. 根据权利要求15或16的方法，其中无机盐(K4)选自 Li_3PO_4 、 K_3PO_4 、 Na_3PO_4 和 K_2CO_3 及其水合物。

18. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中(甲基)丙烯酸酯(D)为饱和 C_1-C_{10} 烷基酯。

19. 根据前述权利要求中任一项的方法，其中(甲基)丙烯酸酯(D)选自(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。

20. N-羟烷基化咪唑(I)的(甲基)丙烯酸酯(F)，其通过根据前述权利要求中任一项的方法获得。

21. 根据权利要求 20 的(甲基)丙烯酸酯(F)在制备分散体如丙烯酸分散体中作为单体或共聚单体，例如在可辐射固化的涂料组合物或油漆中以及在用于纸张领域、化妆品领域、药物领域、农用化学品制剂、纺织工业和炼油领域的分散体中作为活性稀释剂的用途。

22. N-(2'-(丙烯酰基)乙基)咪唑。

制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯的方法

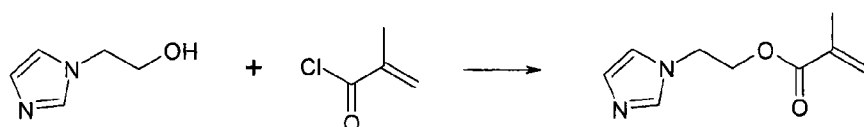
本发明涉及催化制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯的方法及其用途。

在本发明上下文中,将(甲基)丙烯酸理解为指丙烯酸和/或甲基丙烯酸;将(甲基)丙烯酸酯理解为指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。下文也将(甲基)丙烯酸的酯称作(甲基)丙烯酸酯。

一般通过(甲基)丙烯酸的酸或碱催化酯化或者其他(甲基)丙烯酸酯与醇的酯交换制备(甲基)丙烯酸酯。常用到酸或碱,从而不能以可控方式通过这样酯化或酯交换制备对酸或碱敏感的(甲基)丙烯酸酯。

某些 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯是已知的。

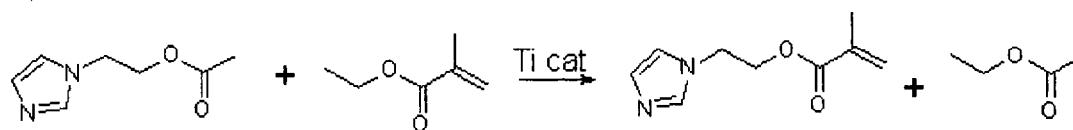
例如 Patrickos 等在多种出版物(J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem. 37; 1501-1512(1999), 大分子专题论文集(Macromolecular Symposia) 171, 209-224(2001), 大分子(Macromolecules) 31(25), 9075-9077(1998), 聚合物(Polymer) 43(26), 7269-7273(2002)以及胶体和表面, A: 物理化学和工程方面(Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects) 167(1-2), 61-72(2000))中描述了 N-羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯的制备。其中公开了通过使甲基丙烯酰氯与 N-羟乙基咪唑反应合成 N-羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯。



其中所述合成路线的不足之处在于产物纯度低和 APHA 色值高。这可归因于包括以下事实在内的因素:使用(甲基)丙烯酰氯导致在所述反应中形成盐,且由于其高反应性而引起非选择性反应如 Michael 加成。

Inst. Chemiefasern, Denkendorf, Fed. Rep. Ger., Chemiefasern/ Textilindustrie(1984), 34(6), 428、420、433-4、436-7 描述了通过相应乙酸酯与甲基丙烯酸乙酯间的四丁基钛催化的酯交换制备 N-羟乙基咪唑甲

基丙烯酸酯。

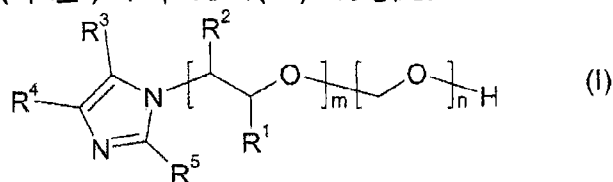


没有描述从 N-羟乙基咪唑进行的直接酯交换。

现有技术方法的不足之处在于以低产率、低纯度和高色值获得合成的 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯。此外,在含水介质中进行后处理,这是不利的,因为必须以复杂方式从产物中去除水。此外,所述方法不经济,因为所用反应物成本高。

因此,本发明目的在于提供一种其他方法,通过所述方法可以高转化率和高纯度由简单反应物制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯。具体而言,所得 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯应具有低色值和高纯度。

通过制备 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯(F)的方法实现了该目的,其中在至少一种催化剂(K)存在下将 N-羟烷基化咪唑(I)用(甲基)丙烯酸(S)酯化或用至少一种(甲基)丙烯酸酯(D)酯交换:



其中

R¹和R²可各自独立为氢或C₁-C₂₀烷基,

R³、R⁴和R⁵各自独立为氢或者C₁-C₂₀烷基、C₁-C₂₀烷基羰基、C₂-C₂₀烯基、C₂-C₂₀烯基羰基、C₂-C₂₀炔基、C₂-C₂₀炔基羰基、C₃-C₁₅环烷基、C₃-C₁₅环烷基羰基、芳基、芳基羰基、杂环或卤原子,和

m和n在每种情况下均各自为0-20的整数,其中m和n不能同时为0,

和其中变量m和n包括的具体单元以任意顺序存在,

和其中在m≥2的情况下,各具体单元中的基团R¹和R²在每种情况下均独立。

下文也将反应物(甲基)丙烯酸(S)和(甲基)丙烯酸酯(D)归纳到术语(甲基)丙烯酸化合物(B)中。

借助于本发明方法,可以至少一个以下优势制备 N-羟烷基化咪唑的(甲

基)丙烯酸酯:

- 使用廉价反应物,
- 高产率,
- 高纯度,
- 低色值, 和
- 没有复杂的后处理(例如去除水)

具体而言, 就不同基团 R 所给出的集合性术语各自如下所定义:

C_1 - C_{20} 烷基: 具有至多 20 个碳原子的直链或支链烷基, 优选 C_1 - C_{10} 烷基, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基或癸基及其异构体。

C_1 - C_{20} 烷基羰基: 通过羰基(-CO-)连接的具有 1-20 个碳原子的直链或支链烷基(如上所述), 优选 C_1 - C_{10} 烷基羰基, 例如甲酰基, 乙酰基, 正-或异丙酰基, 正-、异-、仲-或叔丁酰基, 正-、异-、仲-或叔戊酰基, 正-或异壬酰基, 正十二烷酰基。

C_2 - C_{20} 烯基: 具有 2-20 个碳原子和在任意位置具有双键的不饱和直链或支链烷基, 优选 C_2 - C_{10} 烯基, 例如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-3-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-

戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基或1-乙基-2-甲基-2-丙烯基以及庚烯基、辛烯基、壬烯基或癸烯基的异构体。

C_2-C_{20} 烯基羰基：通过羰基(-CO-)连接的具有 2-20 个碳原子和在任意位置具有双键的不饱和直链或支链烃基(如上所述)，优选 C_2-C_{10} 烷基羰基，例如乙酰基、丙酰基、丁酰基、戊酰基、壬酰基及其异构体。

C_2-C_{20} 炔基：具有 2-20 个碳原子和在任意位置具有叁键的直链或支链烃基，优选 C_2-C_{10} 炔基、例如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基或1-乙基-1-甲基-2-丙炔基以及庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基的异构体。

C_2-C_{20} 炔基羰基：通过羰基(-CO-)连接的具有 2-20 个碳原子和在任意位置具有叁键的不饱和直链或支链烃基(如上所述)，优选 C_2-C_{10} 炔基羰基，例如丙炔基、丁炔基、戊炔基、壬炔基、癸炔基及其异构体。

C_3-C_{15} 环烷基：具有 3-至多 15 个碳环成员的单环饱和烃基，优选 C_3-C_8

环烷基(例如环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基或环辛基)以及饱和或不饱和环体系(例如降冰片基或降冰片烯基)。

C₃-C₁₅ 环烷基羰基: 通过羰基(-CO-)连接的具有 3-15 个碳环成员的单环饱和烃基(如上所述), 优选 C₃-C₈ 环烷基羰基。

芳基: 含有 6-14 碳环成员的单环至三环芳环体系, 例如苯基、萘基或蒽基, 优选单环至二环, 更优选单环芳环体系。

芳基羰基: 优选通过羰基(-CO-)连接的单环至三环芳环体系(如上所述), 例如苯甲酰基, 优选单环至二环, 更优选单环芳环体系。

杂环: 具有氧原子、氮原子和/或硫原子和任选多个环的 5-12 元, 优选 5-9 元, 更优选 5-6 元环体系, 例如咪唑基、噻吩基、吡咯基、吡啶基、吲哚基、苯并噁唑基、间二氧杂环戊烯基、间二氧杂环己烯基、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基咪唑基、二甲氧基吡啶基、二氟吡啶基、甲基噻吩基、异丙基噻吩基或叔丁基噻吩基。

单独列出的取代基可在任意位置各自间隔有一个或多个杂原子(其中这些杂原子的数目不大于 10, 优选不大于 8, 尤其更优选不大于 5, 特别是不大于 3)和/或可在任意位置各自被烷基、烷氧基、烷氧基羰基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基、羟基羰基、氨基羰基、杂环、杂原子或卤原子(各基团可同样地被所述基团取代不多于 2 次, 更优选不多于 1 次)取代, 但不多于 5 次, 优选不多于 4 次, 更优选不多于 3 次。

该组所述烷基、芳基和杂环的化合物种类各自如上所定义。

杂原子为氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。

烷氧基为具有 1-20 个碳原子(如上所述)和通过氧原子(-O-)连接的直链或支链烷基, 优选 C₁-C₁₀ 烷氧基, 例如甲氧基、乙氧基、丙氧基。

烷氧羰基为具有 1-20 个碳原子(如上所述)和通过羰基(-CO-)连接的烷氧基, 优选 C₁-C₁₀ 烷氧羰基。

芳氧基为通过氧原子(-O-)连接的单环至三环芳环体系(如上所述), 优选单环至二环, 更优选单环芳环体系。

芳氧羰基为通过羰基(-CO-)连接的单环至三环芳氧基(如上所述), 优选

单环至二环，更优选单环芳氧羰基。

卤原子为氟原子、氯原子、溴原子和碘原子。

在所述脂族取代基的情况下，基团 R^3 和 R^4 也可彼此结合并由此一起形成 3-8 元，优选 5-7 元，更优选 5-6 元环。

此外，取代基可在任意位置各自间隔有一个或多个杂原子，其中这些杂原子的数目不大于 10，优选不大于 8，更优选不大于 5，特别是不大于 3。杂原子为氧原子、氮原子、硫原子或磷原子。

在优选实施方案中，基团 R^1 和 R^2 各自独立为氢或 C_1-C_{10} 烷基，优选氢或 C_1-C_6 烷基，特别优选氢或 C_1-C_4 烷基。最优选 R^1 和 R^2 各自独立为氢或甲基。

在优选实施方案中，基团 R^3 、 R^4 和 R^5 各自独立为氢或 C_1-C_{10} 烷基，优选氢或 C_1-C_6 烷基，特别优选氢或 C_1-C_4 烷基。最优选 R^3 、 R^4 和 R^5 各自为氢、甲基或乙基。

在特别优选的实施方案中，基团 R^3 、 R^4 和 R^5 相同，并各自为氢、甲基或乙基。

在另一个优选实施方案中， m 和 n 各自为 0-10，更优选 0-8，特别优选 0-4 的整数，其中如上所述 m 和 n 不能同时为 0。

变量 m 和 n 包括的具体单元可以任意顺序存在。

在 $m \geq 2$ 的情况下， m 包括的具体单元可各自具有相同或不同的基团 R^1 和 R^2 ，从而使此类 N-羟烷基化咪唑(I)以任意顺序含有环氧乙烷和环氧丙烷单元。

适用于本发明的 N-羟烷基化咪唑(I)为单烷基化咪唑，例如 N-羟甲基咪唑和 N-羟乙基咪唑。其他合适的咪唑(I)为含有两个或更多个烷氧基单元，优选正好两个烷氧基单元的咪唑。该组的优选代表为含有两个乙氧基或丙氧基单元的咪唑(I)。

特别优选 N-羟甲基咪唑和 N-羟乙基咪唑。

当 N-羟烷基化咪唑(I)具有光学活性时，优选以外消旋体形式或以非对映体混合物使用它们，但也可以纯对映体或非对映体或者对映体混合物使用它们。

在反应步骤中，本发明在至少一种催化剂(K)存在下进行与(甲基)丙烯酸(S)酯化或优选 N-羟烷基化咪唑(I)与至少一种(优选正好一种)(甲基)丙烯酸酯(D)的酯交换。

可将(甲基)丙烯酸(S)用于酯化，或可将饱和醇的(甲基)丙烯酸酯(D)用于酯交换，优选(甲基)丙烯酸的饱和 C₁-C₁₀ 烷基酯或 C₃-C₁₂ 环烷基酯，更优选(甲基)丙烯酸的饱和 C₁-C₄ 烷基酯。

在本文档上下文中，饱和指没有碳碳多重键的化合物(当然，(甲基)丙烯酸酯单元中的 C=C 双键除外)。

(甲基)丙烯酸酯(D)的实例为(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，(甲基)丙烯酸 2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸环己酯、1,2-乙二醇二-和单(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二-和单(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二-和单(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。

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，非常特别优选(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。

可用于本发明的催化剂(K)为可为酸性或碱性的非均相和均相催化剂。

在本文档上下文中，非均相催化剂为在 25°C 下在反应介质中的溶解度不大于 1g/l，优选不大于 0.5g/l，更优选不大于 0.25g/l 的非均相催化剂。

优选使用选自以下的催化剂(K)：

- (K1)酸，
- (K2)路易斯酸，
- (K3)碱金属或碱土金属氢氧化物，
- (K4)无机盐，
- (K5)碱金属碱，
- (K6)叔氮碱，和
- (K7)有机锡化合物。

合适的酸性催化剂(K1)原则上为所有酸, 而不论其酸强度。然而, 优选 pK_a 不大于 7.0, 优选不大于 4.0, 更优选不大于 1.0 的酸。优选使用硫酸、亚磷酸(H_3PO_3)、焦磷酸($H_4P_2O_7$)、磺酸, 更优选甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、苯磺酸、十二烷基苯磺酸、环十二烷磺酸、樟脑磺酸或具有磺酸基团的酸性离子交换剂或其混合物。沸石也可以。

在多质子酸的情况下, pK_a 涉及第一水解步骤。

合适的路易斯酸(K2)为例如金属醇盐和金属乙酰丙酮化物。

金属醇盐为金属如钛、锆和铝的 C_1 - C_6 醇盐如甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐、丁醇盐、戊醇盐和己醇盐及其异构体。该组的优选代表为四异丙氧基钛($Ti(OiPr)_4$)、四异丁氧基钛($Ti(OiBu)_4$)和三异丙氧基铝($Al(OiPr)_3$)。

金属乙酰丙酮化物为具有 2,4-戊二酮(乙酰丙酮)烯醇阴离子的金属螯合物, 并具有通式 $M_n(C_5H_7O_2)_n$ 或 $M_n(acac)_n$ 。有用的金属 M 包括许多金属, 尤其是过渡金属。优选所用金属为铝和碱金属或碱土金属, 例如锂、钠、钾、镁和钙, 优选钠和钾。优选所用过渡金属为钛、锆、铬、锰、钴、镍和铜。该组的优选代表为乙酰丙酮钾($K(acac)$)和乙酰丙酮钛($Ti(acac)_4$)。

可用的碱性催化剂为 pK_b 不大于 7.0, 优选不大于 4.0, 更优选不大于 1.0 的碱性催化剂。

优选所用碱性催化剂为碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物(K3)。可以固体形式或以溶液如水溶液形式使用这些碱性催化剂。

合适的碱金属氢氧化物为例如氢氧化锂、氢氧化钠和氢氧化钾; 合适的碱土金属氢氧化物为例如氢氧化物镁和氢氧化钙。优选使用氢氧化锂, 氢氧化钠和氢氧化钾及其混合物。

优选可用于本发明的无机盐(K4)为不超过上述 pK_b 限度的无机盐。同时, pK_b 应不小于 1.0, 优选不小于 1.5, 更优选不小于 1.6。优选可用于本发明的无机盐(K4)为非均相无机盐。

优选无机盐(K4)具有至少一种选自碳酸根(CO_3^{2-})、碳酸氢根(HCO_3^-)、磷酸根(PO_4^{3-})、磷酸氢根(HPO_4^{2-})、磷酸二氢根($H_2PO_4^-$)、硫酸根(SO_4^{2-})、亚硫酸根(SO_3^{2-})和羧酸根(R^6-COO^-)的阴离子, 其中 R^6 为 C_1 - C_{18} 烷基或者任选间隔有一个或多个氧原子和/或硫原子和/或一个或多个取代或未取代

的亚氨基的 C₂-C₁₈ 烷基或 C₆-C₁₂ 芳基。

优选碳酸盐和磷酸盐，特别优选磷酸盐。也将磷酸盐理解为指缩合产物，例如二磷酸盐、三磷酸盐和多磷酸盐。

优选无机盐(K4)具有至少一种(更优选正好一种)选自碱金属、碱土金属、铵、铈、铁、锰、铬、钼、钴、镍或锌的阳离子。

优选碱金属，特别优选锂、钠或钾。

特别优选的无机盐(K4)为 Li₃PO₄、K₃PO₄、Na₃PO₄、K₂CO₃ 和 Na₂CO₃ 及其水合物；非常特别优选 K₃PO₄。

本发明可以无水形式以及以三-、七-或九水合物使用 K₃PO₄。

将碱金属碱(K5)理解为指碱金属氢氧化物和碱金属 C₁-C₆ 醇盐。

优选碱金属氢氧化物，例如氢化锂、氢化钠和氢化钾。特别优选氢化钠。

碱金属 C₁-C₆ 醇盐为例如锂、钠或钾 C₁-C₆ 醇盐，优选 C₁-C₄ 醇盐，例如甲醇盐、乙醇盐、丙醇盐和丁醇盐及其异构体。特别优选甲醇盐和乙醇盐，特别优选甲醇盐，例如甲醇钠和甲醇钾。

叔氮碱(K6)为叔胺，例如三烷基胺、二环胺(例如 1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)和 1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU))和杂环胺(例如咪唑、吡啶、哒嗪、嘧啶和吡嗪)；优选 DABCO、DBU 和吡啶。合适的三烷基胺为例如三乙胺、三丁胺和三苄胺。优选将三乙胺用作叔氮碱。

有机锡化合物(K7)同样适于用作催化剂。尤其 DE 2 752 109、DE 1 965 308 和 DE 2 725 255 公开了此类化合物。该组的优选代表为月桂酸二丁基锡和氧化二丁基锡。

在所述催化剂中，用于 N-羟烷基化咪唑(I)与(甲基)丙烯酸(S)酯化的合适催化剂尤其为酸(K1)。

一般在 30-140℃，优选 30-100℃，更优选 40-90℃，最优选 50-80℃ 下进行催化酯化或酯交换。

如果合适，当如果合适以共沸物蒸馏掉在酯化中释放出的水或在酯交换中形成的低沸点醇时，在例如 200hPa-标准压力，优选 200-600hPa，更优选 250-500hPa 的轻度真空下进行反应。

在上述催化剂(K)中的一种催化的酯化或酯交换的情况下，(甲基)丙烯

酸(S)或(甲基)丙烯酸酯(D)与 N-羟烷基化咪唑(I)的摩尔比一般为 1-6:1mol/mol, 优选 1-5:1mol/mol, 更优选 1-4:1mol/mol。

本发明催化的酯化或酯交换的反应时间一般为 45 分钟-18 小时, 优选 2 小时-12 小时, 更优选 3-10 小时。

反应介质中催化剂(K)的含量基于所用 N-羟烷基化咪唑(I)的和一般为约 0.01-5mol%, 优选 0.1-1.8mol%, 更优选 0.3-1.5mol%。

在酯化或酯交换中, 绝对需要聚合抑制剂(如下所述)。

优选在实施本发明方法过程中存在着含氧气体(见下文)。

在本发明酯化或酯交换中, 一般获得色值小于 500APHA, 优选小于 200APHA, 更优选小于 150APHA(依据 DIN ISO 6271)的产物。

可在有机溶剂或其混合物中或不加入溶剂进行反应。混合物一般基本无水, 即含水量小于 10 重量%, 优选小于 5 重量%, 更优选小于 1 重量%, 最优选小于 0.5 重量%。含水量一般为 100-5000ppm, 优选 500-1000ppm。

合适的有机溶剂为已知用于该目的的一元醇(例如叔一元醇(例如 C₃-C₆ 醇, 优选叔丁醇、叔戊醇)), 吡啶、聚-C₁-C₄ 亚烷基二醇二-C₁-C₄ 烷基醚(优选聚乙二醇二-C₁-C₄ 烷基醚, 例如 1,2-二甲氧基乙烷、二甘醇二甲基醚、聚乙二醇二甲基醚 500)、碳酸 C₁-C₄ 亚烷基酯(尤其是碳酸异丙烯酯)、乙酸 C₃-C₆ 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、1,4-二氧六环、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、乙腈及其单相或多相混合物。

在酯交换的特别优选实施方案中, 在用作反应物的(甲基)丙烯酸酯(D)中进行反应。非常特别优选以使反应结束后以约 10-80 重量%在用作反应物的(甲基)丙烯酸酯(D)中的溶液, 尤其是以 20-50 重量%的溶液获得产物(F)的方式进行反应。

反应物在反应介质中以溶解形式、以悬浮固体或以乳液存在。

可连续(例如在管状反应器或搅拌反应器组中)或分批进行反应。

可在适于此类反应的所有反应器中进行反应。此类反应器为本领域熟练技术人员所知。优选在搅拌釜反应器或固定床反应器中进行反应。

可利用任意方法混合反应混合物。不需要特定搅拌装置。例如可通过加入气体，优选含氧气体(见下文)进行混合。反应介质可为单相或多相，反应物溶解其中、悬浮其中或在其中乳化。在反应过程中将温度调节至所需值，如果需要可在反应过程中提高或降低温度。

当在固定床反应器中进行反应时，优选向固定床反应器加入固定的催化剂(K)，此时将反应混合物泵送通过填充有催化剂(K)的柱子。也可在流化床反应器中进行反应，此时将所用催化剂(K)固定在载体上。可将反应混合物连续泵送通过柱子，此时流速可用于控制停留时间，并由此可用于控制所需转化率。也可循环泵送反应混合物通过柱子，此时也可同时减压蒸馏掉释放的醇。

以本身已知的方式连续或逐步去除在酯化情况下的水或在酯交换情况下由(甲基)丙烯酸酯(D)释放的醇，例如通过减压、共沸去除、汽提、吸附、全蒸发和扩散通过膜或萃取。

如果合适除蒸馏外，例如可通过使含氧气体优选空气或空气与氮气的混合物通过反应混合物而进行汽提。

对吸附而言，优选合适的介质为分子筛或沸石(孔径为例如约 3-10 埃)，或通过蒸馏或借助于合适的半透膜去除。

然而，也可将取出的(甲基)丙烯酸酯(D)与其母体醇的混合物(常形成共沸物)直接加入用于制备(甲基)丙烯酸酯(D)的装置中，以在所述装置中在与(甲基)丙烯酸的酯化中对其进行再利用。

反应结束后，可不进一步纯化而使用由酯化或酯交换获得的反应混合物，或如果需要可在其他步骤中对其进行纯化。

一般而言，纯化步骤仅从反应混合物中去除所用催化剂和从所用任意有机溶剂中取出反应产物。

一般通过过滤、电过滤、吸附、离心或倾析取出非均相催化剂。接着可将取出的非均相催化剂用于其他反应。

一般通过蒸馏、精馏或在固体反应产物的情况下通过过滤去除均相催化剂和有机溶剂。

然而，在第一纯化步骤中，优选仅去除所用催化剂和任意溶剂。

如果合适对已纯化过的反应混合物进行蒸馏，其中通过蒸馏从未转化(甲基)丙烯酸(S)或未转化(甲基)丙烯酸酯(D)以及所形成的任意副产物中分离 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯(F)。

蒸馏单元一般为具有循环蒸发器和冷凝器的常规设计精馏柱。优选进料进入底部区域；其中底部温度为例如 130-160℃，优选 150-160℃，优选顶部温度为 140-145℃，顶部压力为 3-20 毫巴，优选 3-5 毫巴。本领域熟练技术人员应当理解的是也可确定其中可通过蒸馏纯化特定 N-羟烷基化咪唑的(甲基)丙烯酸酯(F)的其他温度和压力范围。必要的是在使所需产物受到最低程度降解反应影响的条件下从反应物和副产物中分离所需产物。

蒸馏装置一般具有 5-50 层理论塔板。

蒸馏装置为本身已知的设计，并具有常规内部构件。有用的柱内部构件原则上包括所有柱内部构件，例如塔盘、结构填充物和/或无规填充物。在塔盘中，优选泡罩塔盘、筛盘、浮阀塔板、Thormann 塔盘和/或双流式塔盘；在无规填充物中，优选含有环，螺旋，鞍形填料，Raschig、Intos 或 Pall 环，柱体或 Intalox 鞍形填料，Top-Pak 等或编织物的填充物。

优选分批蒸馏所需产物，此时首先从反应混合物中去除一般为溶剂或未转化(甲基)丙烯酸(S)或(甲基)丙烯酸酯(D)的低沸物。去除这些低沸物后，提高蒸馏温度和/或降低真空度，并蒸馏出所需产物。

一般丢弃剩余蒸馏残留物。

本发明酯化或酯交换中的反应条件温和。由于低温和/或由于温和条件，反应中例如另外通过所用(甲基)丙烯酸酯(D)的不需要的自由基聚合(否则只可通过加入稳定剂防止)的副产物形成得到了防止。

在本发明反应中，除存在于(甲基)丙烯酸化合物(B)中的储存稳定剂外，在任意情况下均可例如以 50-2000ppm 的量将稳定剂额外加入反应混合物中，例如氢醌单甲醚、吩噻嗪、酚(例如 2-叔丁基-4-甲基苯酚、6-叔丁基-2,4-二甲基苯酚)或 N-氧自由基(例如 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧自由基或来自 BASF Aktiengesellschaft 的 Uvinul® 4040P)。有利地是，在含氧气体，优选空气或空气与氮气的混合物存在下进行酯化或酯交换。

本发明还提供了通过催化酯化或酯交换由 N-羟烷基化咪唑(I)获得的(甲基)丙烯酸酯(F)。

发现依据本发明制备的 N-羟烷基化咪唑(I)的(甲基)丙烯酸酯(F)例如在制备分散体如丙烯酸分散体中作为单体或共聚单体,例如在可辐射固化的涂料组合物或油漆中以及在用于纸张领域、化妆品领域、药物领域、农用化学品制剂、纺织工业和炼油领域的分散体中作为活性稀释剂的用途。

本发明还提供了 N-(2'-丙烯酰基)乙基咪唑。该化合物为其中 $m=1$, $n=0$, R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 相同且各自为氢的 N-羟烷基化咪唑(I)的丙烯酸酯(F)。

以下实施例目的在于阐述本发明的特性而不对其构成限定。

实施例

除非另有说明,否则将本文档中的“份”均指“重量份”。

实施例 1

通过酯交换利用多种催化剂制备羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯

在 65°C 的温度下于 50ppm 吩噻嗪、500ppm 氢醌单甲基醚和 1.25mol% 催化剂(基于羟乙基咪唑)存在下加热摩尔比为 5:1 的甲基丙烯酸甲酯(MMA)和羟乙基咪唑(HEI) 5h。

反应时间结束后,通过气体色谱法分析混合物。结果见表 1。

表 1: 利用多种催化剂使甲基丙烯酸甲酯与羟乙基咪唑酯交换

催化剂	HEI [重量%]	MMA [重量%]	有价值的产物 [重量%]
K_3PO_4	6.4	80.7	11.8
K_2CO_3	9.3	83.9	6.2
NaOH	8.9	84.3	6.4
LiOH	9.4	85.2	5.1
K(acac)	6.2	82.1	11.0
$Zr(acac)_4$	6.9	82.0	10.8
$NaOCH_3$	8.3	81.0	9.7
月桂酸二丁基锡	13.1	85.2	0.6

(Bu) ₂ SnO	12.0	87.2	0.0
Ti(OiPr) ₄	12.2	87.5	0.0
Ti(OiBu) ₄	12.6	84.6	0.0
对甲苯磺酸	13.0	86.5	0.0
H ₂ SO ₄	11.9	87.7	0.0

可见在所有情况下酯交换均没有导致完全转化，因为没有在实验条件下去除所形成的甲醇。

发现多种催化剂如 K₃PO₄、K₂CO₃、NaOH、LiOH、K(acac)、Zr(acac)₄ 和 NaOCH₃ 非常适于甲基丙烯酸甲酯与羟乙基咪唑的酯交换。

实施例 2

通过酯交换利用磷酸钾作为催化剂制备羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯

将磷酸钾用作在更大规模反应中使用的催化剂。在具有 Oldershaw 柱子和液体分布器的 750ml Miniplant 反应器中进行酯交换。回流比为 25:1(回流:流出)，搅拌器速率(锚式搅拌器)为 400rpm，空气引入速率为 1.5L/h。

首先向该装置加入 195mg 氢醌单甲基醚(350ppm)、28mg 吩噻嗪(50ppm)、436g(4.36mol)甲基丙烯酸甲酯(MMA)和 122g(1.09mol)羟乙基咪唑，搅拌。接着加入 4.63g(22mmol；基于羟乙基咪唑为 2.0mol%)无水磷酸钾，抽真空(300 毫巴)，加热悬浮液(利用恒温器将夹套温度调节至 120℃)。约 20 分钟后，悬浮液开始沸腾；将该时间选作起始点(t=0 分钟)。在反应过程中，连续去除馏出物，底部温度升高至至多 75℃。300 分钟后停止反应和解除真空。冷却悬浮液，然后使其滤过吸滤器(接着加入 30ml MMA 以冲洗残留物)。

获得 306g 粗产物，引入空气下蒸馏粗产物。首先去除过量 MMA。接着，加入 400ppm Kerobit[®] BPD(BASF Aktiengesellschaft, N,N'-二仲丁基对苯二胺)以稳定化，在 133℃和 1.3 毫巴下蒸馏获得有价值的产物。

以 98%的高纯度(GC 分析)获得 162g(82%产率)羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯透明浅黄色液体。APHA 色值为 54。

实施例 3

通过酯交换利用多种催化剂制备羟乙基咪唑丙烯酸酯

在 60℃ 的温度下于 50ppm 吩噻嗪、500ppm 氢醌单甲基醚和 1.25mol% 催化剂(基于羟乙基咪唑)存在下加热摩尔比为 5:1 的丙烯酸甲酯(MA)和羟乙基咪唑(HEI) 5h。

反应时间结束后, 通过气体色谱法分析混合物。结果见表 2。

表 2: 利用多种催化剂使丙烯酸甲酯与羟乙基咪唑酯交换

催化剂	HEI [重量%]	MA [重量%]	副产物 [重量%]	有价值的产物 [重量%]
K ₃ PO ₄	3.4	71.1	16.2	7.9
K ₂ CO ₃	8.5	72.1	10.6	7.6
NaOH	10.8	76.0	6.1	5.8
K(acac)	3.2	70.7	17.5	6.9
Zr(acac) ₄	10.0	76.2	0.2	10.0
NaOCH ₃	14.4	79.9	2.4	1.7
Ti(OiPr) ₄	15.4	81.2	1.4	0.7
Ti(OiBu) ₄	13.7	82.4	1.0	0.7
Al(OiPr) ₃	16.8	74.9	2.0	0.0
对甲苯磺酸	20.9	73.4	1.6	1.0
H ₂ SO ₄	15.5	73.2	0.8	0.3
DABCO ¹⁾	15.5	78.3	1.2	0.5
DBU ²⁾	6.6	72.5	10.4	7.5
NaH	14.9	76.5	2.7	1.4
三乙胺	16.8	77.6	1.7	1.0
吡啶	16.1	77.7	1.5	0.4

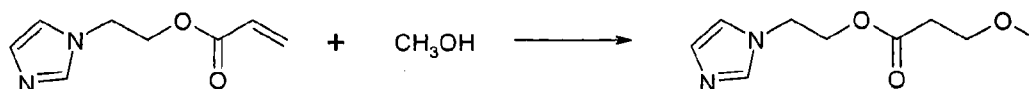
¹⁾ DABCO=1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷

²⁾ DBU=1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯

可见在所有情况下酯交换均没有导致完全转化, 因为没有在实验条件下去除所形成的甲醇。

结果, 依据 GC-MS 分析副产物为甲醇对羟乙基咪唑丙烯酸酯的 1,4

加成产物:



只有当使用 $Zr(acac)_4$ 时才形成非常少量的副产物, 因为该催化剂实际上完全抑制了该副反应。

发现多种催化剂例如 K_3PO_4 、 K_2CO_3 、 $NaOH$ 、 $K(acac)$ 、 $Zr(acac)_4$ 和 DBU 非常适于丙烯酸甲酯与羟乙基咪唑的酯交换。

实施例 4

通过酯交换利用乙酰丙酮锆($Zr(acac)_4$)作为催化剂制备羟乙基咪唑丙烯酸酯

将乙酰丙酮锆用作在更大规模反应中使用的催化剂。在具有 Oldershaw 柱子和液体分布器的 750ml 小型装置反应器中进行酯交换。回流比为 25:1(回流:流出), 搅拌器速率(锚式搅拌)为 400rpm, 空气引入速率为 1.5L/h。

首先向该装置加入 170mg 氢醌单甲基醚(350ppm)、24mg 吩噻嗪(50ppm)、384g(4.46mol)丙烯酸甲酯(MA)和 50g(0.45mol)羟乙基咪唑, 搅拌。接着加入 8.7g(17.8mmol; 基于羟乙基咪唑为 4.0mol%)乙酰丙酮锆, 抽真空(300 毫巴), 加热悬浮液(利用恒温器将夹套温度调节至 100°C)。约 15 分钟后, 悬浮液开始沸腾; 将该时间选作起始点($t=0$ 分钟)。在反应过程中, 连续去除馏出物, 底部温度升高至至多 56°C。300 分钟后停止反应和解除真空。冷却悬浮液, 然后使其滤过吸滤器(接着加入 30ml MA 以冲洗残留物)。

获得 185g 粗产物, 依据 GC 分析所述粗产物包含 41 重量%羟乙基咪唑丙烯酸酯、0.5 重量%羟乙基咪唑和 53 重量%丙烯酸甲酯。

柱层析纯化部分粗产物。以 >96% 的高产率(GC 分析)获得羟乙基咪唑甲基丙烯酸酯透明无色液体。

利用 1H 和 ^{13}C NMR 以及质谱分析所述产物:

1H NMR(500 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 7.69(s, 1H)$, $7.21(s, 1H)$, $6.94(s, 1H)$, $6.32(d, 1H)$, $6.17(dd, 1H)$, $5.95(d, 1H)$, $4.36-4.40(m, 2H)$, $4.31-4.27(m,$

2H).

^{13}C NMR(125 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 165.1(\text{s}), 137.6(\text{d}), 131.9(\text{t}), 128.5(\text{d}), 127.9(\text{d}), 119.5(\text{d}), 63.6(\text{t}), 45.0(\text{t}).$

MS(EI), $m/z(\%)$: 166(25)[\text{M}^+], 111(4)[\text{M}^+-\text{COCHCH}_2], 94(100)[\text{M}^+-\text{HO}(\text{CO})\text{CHCH}_2], 81(30), 67(10), 55(70)[\text{COCHCH}_2].