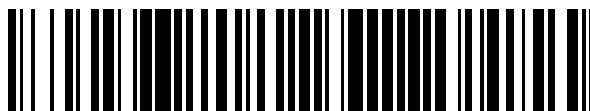


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 832 577**

51 Int. Cl.:

C07C 213/06 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 233/38 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.06.2017** **E 17175606 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.10.2020** **EP 3263551**

54 Título: **Producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, y sus sales amónicas cuaternarias como adyuvantes de floculación y gelificantes**

30 Prioridad:

28.06.2016 EP 16176555

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2021

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

KRILL, STEFFEN y
HARTMANN, PATRIK

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 832 577 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, y sus sales amónicas cuaternarias como adyuvantes de floculación y gelificantes

5 La presente invención describe un procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, y sus sales amónicas cuaternarias con contenido reducido de los compuestos que corresponden a la Fórmula (IV).

La producción de dimetilaminopropilmetacrilamida (DMAPMA) es conocida por el estado de la técnica.

10 El documento EP 0 960 877 (Elf Atochem S.A.) describe un procedimiento continuo para la producción de metacrilatos de dialquilaminoalcoholes. En general se hace reaccionar dialquilaminoalcoholes con (met)acrilato de metilo y se obtiene el (met)acrilato de dialquilaminoalquilo según el siguiente procedimiento:

15 la mezcla de sustancias de partida ((met)acrilato de metilo y dialquilaminoalcohol) se alimenta continuamente a un reactor, junto con un titanato de tetraalquilo como catalizador (a modo de ejemplo titanato de tetrabutilo, tetraetilo o tetra(2-etilhexilo)) y al menos un inhibidor de polimerización (a modo de ejemplo fenotiazina, terc-butilcatecol, monometiléter de hidroquinona o hidroquinona), donde se efectúa la reacción para dar (met)acrilato de dialquilamino a una temperatura de 90°C-120°C con extracción continua simultánea de la mezcla azeotrópica de (met)acrilato de metilo/metanol. La mezcla de reacción bruta (éster bruto) se alimenta a una primera columna de destilación, extrayéndose a presión reducida una corriente sensiblemente exenta de catalizador en la cabeza de la columna de destilación y el catalizador, así como poco (met)acrilato de dialquilaminoalquilo en la cola de la columna de destilación. La corriente de cabeza de la primera columna de destilación se alimenta entonces a una
20 segunda columna de destilación, en la que se extrae bajo presión reducida, en la cabeza, una corriente de productos de bajo punto de ebullición con poco (met)acrilato de dialquilaminoalquilo y, en la cola, una corriente constituida principalmente por (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, así como inhibidor(es) de polimerización, que se alimenta a una tercera columna de destilación. En la tercera columna de destilación se realiza una rectificación bajo presión reducida, en la que se extrae el (met)acrilato de dialquilaminoalquilo puro deseado en la cabeza y
25 esencialmente el inhibidor de polimerización o los inhibidores de polimerización en la cola. La corriente de cola de la primera columna de destilación se devuelve al reactor tras purificación ulterior con ayuda de un evaporador de película, del mismo modo que la corriente de cabeza de la segunda columna de destilación.

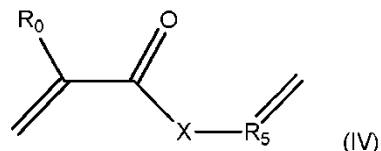
30 Este procedimiento prescinde de una deshidratación de alcoholes antes del empleo, lo que puede conducir a una desactivación intensificada del titanato de tetraalquilo empleado debida a hidrólisis hasta la formación de precipitados de producto sólido no deseados. Además, el procedimiento posee el inconveniente de que el catalizador se somete a carga térmica a temperaturas relativamente elevadas en la cola en la primera columna de destilación. Esto puede conducir fácilmente a la descomposición del catalizador. En este procedimiento se rectifican dos veces tanto los eductos no transformados como también el producto en total a través de la cabeza. Esto requiere costes de energía muy elevados y en total 4 columnas de rectificación, que deben presentar
35 dimensiones en parte muy grandes. Por lo tanto, el proceso está cargado con costes de inversión y operación muy elevados.

40 El documento EP 0 968 995 (Mitsubishi Gas Chemical Comp.) describe un procedimiento continuo para la producción de (met)acrilatos de alquilo bajo empleo de una columna de reacción. En este caso, la reacción de transesterificación se efectúa directamente en una columna de destilación (es decir, reactor y columna de destilación para la extracción del azeótropo de (met)acrilato de metilo/metanol forman un aparato), al que alimentan continuamente las sustancias de partida ((met)acrilato de metilo y alcohol). El catalizador necesario, en este caso asimismo preferentemente un compuesto de titanio, se encuentra en la columna de destilación. En el caso de un catalizador homogéneo, el catalizador se introduce continuamente con dosificación en la columna de destilación. No obstante, el empleo de catalizadores homogéneos en una columna de destilación conduce a una
45 demanda de catalizador elevada debido a un efecto de lavado a través del reflujo líquido en la columna de destilación, así como a la contaminación de los elementos de inserción de la columna en el caso de aparición de un precipitado de producto sólido de catalizador. En el caso de un catalizador heterogéneo, el catalizador se encuentra en la columna de reacción. Sin embargo, el posicionamiento del catalizador en la columna de destilación es desfavorable, ya que en la columna de destilación se produce entonces una pérdida de presión elevada, y
50 adicionalmente se debe realizar un esfuerzo muy elevado para la limpieza regular de la columna de destilación. Además, se pueden desactivar catalizadores heterólogos, a modo de ejemplo debido a polimerización no deseada.

55 En el documento US 8,674,133 (Evonik Röhm GmbH) se describe un procedimiento continuo para la producción de alquilamino(met)acrilamidas por medio de aminólisis continua. La reducción del contenido en reticulante se consigue en este caso a través de pasos de elaboración costosos, en especial destilaciones.

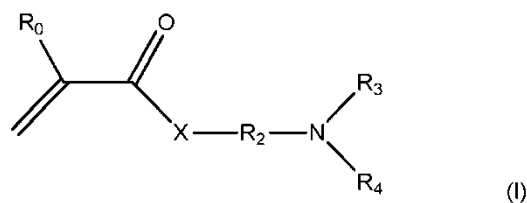
Los procedimientos descritos anteriormente conducen a la formación de diferentes productos, que no pueden permanecer en el producto final en su mayor parte. La separación de los productos secundarios conduce a los inconvenientes conocidos, como por ejemplo pérdidas de rendimiento, costes de inversión, operación y mantenimiento elevados debido a los pasos de purificación necesarios.

- 5 En la síntesis de N,N-(di)alquilaminopropilmetacrilamidas y sus sales amónicas cuaternarias, la formación de compuestos de la Fórmula (IV)



es especialmente indeseable. Una proporción demasiado elevada de este compuesto conduce a la reticulación descontrolada en el caso de polimerización.

- 10 La tarea era poner a disposición un procedimiento con el que se pudieran sintetizar N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamidas, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, y sus sales amónicas cuaternarias con contenido reducido de los compuestos de la Fórmula (IV). También era tarea poner a disposición un procedimiento para la producción de monómeros, que posibilitara la producción de polímeros solubles, o bien no coagulantes.
- 15 La tarea se solucionó mediante un procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo de la Fórmula general (I)



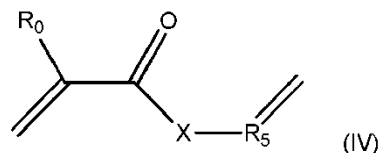
con

R⁰ hidrógeno o metilo

20 X NH u O

R₂, R₃, R₄ respectivamente un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo, que también puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo; el resto alquilo lineal, cíclico o ramificado puede presentar una longitud de 1 – 12 átomos de carbono, y significar, a modo de ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo,

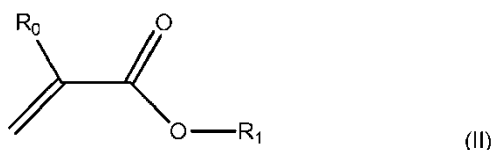
25 con un contenido menor que 1200 ppm de compuesto (IV) de la fórmula general



con R₅ respectivamente un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo, que también puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo, el resto alquilo lineal, cíclico o ramificado puede presentar una longitud de 1 – 12 átomos de carbono, y significar, a modo de ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo;

30

siendo el procedimiento la aminolisis, o bien alcoholisis de (met)acrilatos de alquilo de la Fórmula (II)

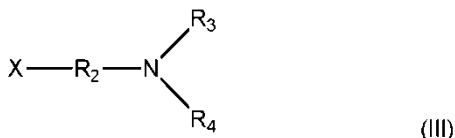


con

R_0 hidrógeno o metilo,

R_1 resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono

5 con aminas, o bien alcoholes de la Fórmula (III)



con

$\text{X} = \text{OH}$ o NH_2 y

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$ como se describe anteriormente

10 bajo liberación de alcoholes,

caracterizado por que la concentración de oxígeno es menor que 1000 ppm en la fase líquida en la reacción de los eductos en el depósito de reacción o la cascada de calderas de agitación.

La tarea se solucionó mediante un procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo de la Fórmula general (I) y sus sales amónicas cuaternarias con un contenido en compuestos de la Fórmula (IV) menor que 1200 ppm, caracterizado por que se trabaja bajo contenido en oxígeno reducido.

El contenido de los compuestos según la Fórmula (IV) es preferentemente menor que 1000 ppm, de modo especialmente preferente menor que 850 ppm, de modo muy especialmente preferente menor que 700 ppm.

En este caso, la notación (met)acrilato significa tanto metacrilato, como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc., como también acrilato, como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc., así como mezclas de ambos.

La tarea se solucionó también mediante un procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1 con un contenido menor que 1200 ppm de compuesto de la Fórmula (IV) o sus sales amónicas cuaternarias, que se emplean para la producción de polímeros solubles, o bien no coagulantes.

En este contexto, polímeros solubles, o bien no coagulantes, significa que las N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamidas, o bien los (met)acrilatos de N,N-(di)alquilaminoalquilo producidos según la invención, tras la polimerización o copolimerización con otros compuestos, se pueden disolver en un disolvente apropiado, o bien forman una emulsión o dispersión no coagulante. Asimismo, las N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamidas, o bien los (met)acrilatos de N,N-(di)alquilaminoalquilo cuaternizados según la invención, se pueden disolver en disolventes apropiados.

Sorprendentemente, se descubrió que la formación de compuestos de la Fórmula (IV) se puede minimizar mediante la reducción de oxígeno en el sistema de reacción. La reducción de oxígeno significa que, en la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, la concentración de oxígeno es < 1000 ppm en la fase líquida en al menos un paso parcial. La concentración de oxígeno es preferentemente menor que 1000 ppm en la fase líquida en la transformación de los eductos en el depósito de reacción o la cascada de calderas de agitación. Idealmente, la reacción se realiza bajo exclusión de oxígeno. La reacción se puede realizar tanto en vacío como también bajo atmósfera de gas de protección, a modo de ejemplo bajo N_2 o argón.

Se descubrió que también la disminución del tiempo de permanencia puede contribuir a la reducción de la formación de compuestos de la Fórmula (IV). Una disminución del tiempo de permanencia sin reducción considerable del rendimiento espacio-tiempo se puede conseguir mediante las siguientes medidas:

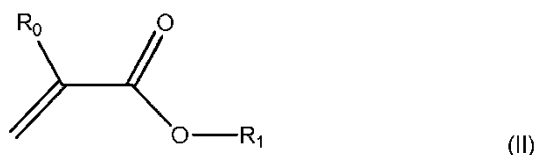
- 5 - empleo de catalizadores activados,
- empleo de cantidades de catalizador elevadas,
- un desplazamiento de equilibrio mediante extracción de alcohol intensificada, o bien mediante capacidades de columna elevadas y/o más entrada de energía.

10 Sorprendentemente, se descubrió que también la reducción de la temperatura de reacción conduce a la disminución del contenido en compuestos según la fórmula (IV). Para evitar las temperaturas elevadas habituales del procedimiento al final de la reacción se reduce la presión simultáneamente. La reducción de la presión en la reacción se efectúa preferentemente al final de la reacción. Correspondientemente, también se puede aumentar la presión al comienzo de la reacción.

15 El procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamidas, o bien (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo, comprende la aminólisis, o bien alcoholisis de (met)acrilatos de alquilo con aminas, o bien alcoholes, bajo liberación de alcoholes.

20 El educto de alimentación de (met)acrilato se alimenta continuamente a un aparato de reacción apropiado, pudiéndose emplear tanto un depósito de reacción separado como también una cascada de varios depósitos de reacción conectados en serie. Tal cascada puede estar constituida, a modo de ejemplo, por 2, 3, 4, 5, 6 o, en caso dado, varios depósitos de reacción separados. En una forma de realización preferente se emplea una cascada de 3 calderas de agitación accionadas continuamente dispuestas en serie. El educto de alimentación de (met)acrilato se puede efectuar de diversas maneras. Por ejemplo, es posible alimentar la corriente de eductos solo al primer depósito de reacción de la cascada, o bien dividir la corriente de eductos en corrientes parciales, y alimentar estas corrientes parciales a todos o solo a algunos de los depósitos de reacción conectados en serie. Es igualmente posible efectuar la alimentación de la corriente de eductos a través de la columna de destilación de descarga de productos de bajo punto de ebullición y/o los aparatos de reacción. Puede ser ventajoso alimentar la corriente de eductos solo a la columna de destilación de descarga de productos de bajo punto de ebullición, o en otra forma de realización dividir la corriente de eductos en corrientes parciales, que se alimentan entonces tanto a la columna de destilación de descarga de productos de bajo punto de ebullición como también al primer o, en caso dado, a varios depósitos de reacción de la cascada.

30 Son (met)acrilatos de alquilo apropiados los compuestos de la Fórmula (II)



con

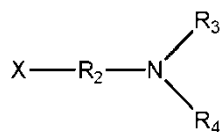
R₀ hidrógeno o metilo

R₁ resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono

35 Son ejemplos típicos a tal efecto (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 3-metilbutilo, (met)acrilato de amilo, (met)acrilato de neopentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de n-octilo, (met)acrilato de etilhexilo o (met)acrilato de decilo.

40 Es razonable que todos los depósitos de reacción posean una extracción de vapores en la columna de destilación para la eliminación del alcohol que se libera en la reacción. En formas de realización especiales ha demostrado ser ventajoso introducir la descarga de una caldera de la cascada en la siguiente caldera de la cascada desde abajo respectivamente. El educto se alimenta continuamente a la columna de destilación de descarga de productos de bajo punto de ebullición para la deshidratación.

Son eductos apropiados los compuestos de la Fórmula (III)



(III)

con

X = OH o NH₂

- 5 R₂, R₃, R₄ respectivamente un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo, que también puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo; el resto alquilo lineal, cíclico o ramificado puede presentar una longitud de 1 – 12 átomos de carbono, y ser, a modo de ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo.

Como eductos entran en consideración, a modo de ejemplo, los siguientes compuestos:

- 10 dimetilaminoetilamina, dietilaminoetilamina, dipropilaminoetilamina, diisopropilaminoetilamina, dibutilaminoetilamina, disobutilaminoetilamina, dimetilaminopropilamina, dietilaminopropilamina, dipropilaminopropilamina, diisopropilaminopropilamina, dibutilaminopropilamina, disobutilaminopropilamina, dimetilaminobutilamina, dietilaminobutilamina, dipropilaminobutilamina, diisopropilaminobutilamina, dibutilaminobutilamina, disobutilaminobutilamina, dimetilaminohexilamina, dietilaminohexilamina, dimetilaminoneopentilamina, metiletilaminopropilamina, metilpropilaminopropilamina, metilpropilaminoetilamina, metiletilaminoetilamina. Alcohol
- 15 dimetilaminoetílico, alcohol dietilaminoetílico, alcohol dipropilaminoetílico, alcohol diisopropilaminoetílico, alcohol dibutilaminoetílico, alcohol disobutilaminoetílico, alcohol dimetilaminopropílico, alcohol dietilaminopropílico, alcohol dipropilaminopropílico, alcohol diisopropilaminopropílico, alcohol dibutilaminopropílico, alcohol disobutilaminopropílico, alcohol dimetilaminobutílico, alcohol dietilaminobutílico, alcohol dipropilaminobutílico, alcohol diisopropilaminobutílico,
- 20 alcohol dibutilaminobutílico, alcohol disobutilaminobutílico, alcohol dimetilaminohexílico, alcohol dietilaminohexílico, alcohol dimetilaminoneopentílico, alcohol metiletilaminopropílico, alcohol metilpropilaminopropílico, alcohol metilpropilaminoetílico, alcohol metiletilaminoetílico.

Además, es especialmente preferente dimetilaminopropilamina, dimetilaminoetilamina, dimetilaminohexilamina, alcohol dimetilaminopropílico, alcohol dimetilaminoetílico y alcohol dimetilaminohexílico.

- 25 De modo igualmente preferente, catalizadores e inhibidores de polimerización se dosifican continuamente en el aparato de reacción. Como catalizadores de transesterificación se pueden emplear todos los catalizadores conocidos por el estado de la técnica. Como catalizadores entran en consideración, a modo de ejemplo acetilacetato de zirconio y otras 1,3-dicetonas de zirconio, además se pueden emplear mezclas de cianatos de metales alcalinos o tiocianatos de metales alcalinos y halogenuros de metales alcalinos, además de compuestos
- 30 de estaño, a modo de ejemplo óxido de dioctilestaño, óxidos de metal alcalinotérreo o hidróxidos de metal alcalinotérreo, como por ejemplo LiOH, CaO, Ca(OH)₂, MgO, Mg(OH)₂, o mezclas de los compuestos citados anteriormente, además de hidróxidos de metal alcalino, alcóxidos de metal alcalino y cloruro de litio e hidróxido de litio, también se pueden emplear mezclas de los compuestos citados anteriormente con los compuestos alcalinotérreos citados anteriormente y las sales de Li, en especial cloruro de litio e hidróxido de calcio, óxidos de
- 35 dialquilestaño, como por ejemplo óxido de dioctilestaño, carbonatos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino junto con sales amónicas cuaternarias, como por ejemplo hidróxido tetrabutilamónico o bromuro hexadeciltrimetilamónico, además de catalizadores mixtos de óxido de diorganilestaño y halogenuro de organilestaño, intercambiadores de iones ácidos, heteropoliácidos de fósforo-molibdeno, alcoholatos de titanio, como por ejemplo titanato de isopropilo, compuestos quelados de los metales titanio, zirconio, hierro o zinc con
- 40 compuestos 1,3-dicarbonílicos, compuestos de plomo, como por ejemplo óxidos de plomo, hidróxidos de plomo, alcóxidos de plomo, carbonatos de plomo o sales de plomo de ácidos carboxílicos, así como amidas de metales alcalinotérreos, en especial amida de litio. Son igualmente apropiados alcoholatos de metales alcalinos, preferentemente alcoholatos de litio, en especial metanolato de litio. Es especialmente preferente una mezcla de catalizadores de óxido de dialquilestaño y titanato de alquilo, a modo de ejemplo óxido de dioctilestaño y titanato
- 45 de isopropilo en proporción aproximadamente 1:3 (% en peso) a 3:1 % en peso. La mezcla de catalizadores se en cantidades de 0,1-10 % en peso, referido a la cantidad de eductos empleados. Ha demostrado ser ventajosa una activación previa de catalizador. En este caso, los catalizadores se mezclan, o bien se dispersan, se calientan a temperaturas de 90°C a 120°C y se agitan durante 2 a 3 h, hasta que se ha formado una disolución homogénea clara.
- 50 Como inhibidores de polimerización entran en consideración, a modo de ejemplo, hidroquinona, monometiléter de hidroquinona y derivados de piperidilo. La reducción de oxígeno requiere, en caso dado, que los estabilizadores empleados habitualmente, que necesitan oxígeno, se puedan sustituir por estabilizadores que trabajan en medio exento de oxígeno. Son preferentes inhibidores de polimerización seleccionados a partir del grupo de bis(2-

metoxycarbonilpropil)sulfuro, N,N-dietilhidroxilamina, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo o N,N'-difenil-p-fenilendiamina y sus derivados (a modo de ejemplo ésteres, amidas, etc.).

De modo especialmente ventajoso, la selección de las sustancias de partida se efectúa de modo que el equilibrio se puede desplazar al lado de los productos con la eliminación de alcohol de la mezcla de reacción. La eliminación de alcohol se puede efectuar por destilación mediante su punto de ebullición más reducido en comparación con el educto empleado y/o mediante la formación de un azeótropo.

El educto empleado puede contener agua. La cantidad de agua en el educto empleado se sitúa por debajo de 5000 ppm. El educto se deshidrata por destilación preferentemente a través de una columna de destilación antes de la entrada en el aparato de reacción. En este caso, el agua contenida en el educto se extrae a través de la cabeza. Para evitar una contaminación de la descarga de productos de bajo punto de ebullición con el educto empleado, la adición de educto se efectúa preferentemente en la parte inferior de la columna de destilación. El educto empleado se puede deshidratar también de otro modo:

- mediante una columna de destilación de deshidratación preconectada o
- mediante tratamiento con un agente de deshidratación, como por ejemplo un tamiz molecular, o
- a través de un procedimiento de separación por membrana, como por ejemplo una pervaporación.

Por lo tanto, la deshidratación es significativa, ya que el agua contenida en el educto puede conducir al deterioro irreversible del catalizador. El agua contenida en el educto conduce a la formación de productos secundarios y, por lo tanto, se debe evitar estrictamente. Mediante este paso de deshidratación se puede evitar la hidrólisis del catalizador y los costes producidos con ella debido a cantidades de empleo de catalizador elevadas y debido a problemas con precipitados de producto sólido. Además, se aumenta la pureza del producto debido a una proporción reducida de productos secundarios.

La reacción se efectúa en el aparato de reacción a una temperatura en el intervalo entre 70°C y 160°C según sistema de sustancias y presión de operación.

Según la invención, se puede reducir la temperatura de reacción para minimizar la formación de compuestos de la Fórmula (IV). La temperatura se reduce preferentemente a 80-120°C, de modo especialmente preferente a temperaturas entre 80°C y 90°C. Por lo tanto, para obtener una conversión lo más completa posible se trabaja bajo presión reducida. En el procedimiento continuo, la reacción se efectúa preferentemente en una cascada de calderas. El trabajo bajo presión reducida se puede efectuar en todas las etapas de la cascada, preferentemente se reduce la presión en la última etapa de la cascada. Preferentemente se trabaja en vacío entre 900 y 0 bar.

Según la invención, también la disminución del tiempo de permanencia puede conducir a la reducción del contenido en compuestos según la Fórmula (IV) en el producto final. Tiempos de permanencia entre 0,1 y 11 h, preferentemente entre 1 y 5 h, conducen a la reducción significativa del contenido en compuestos según la Fórmula (IV) en el producto final. Para una conversión suficientemente elevada a pesar del tiempo de permanencia reducido es necesario emplear catalizadores más activos o/y aumentar la cantidad de catalizador. Para el aumento de la velocidad de reacción, el alcohol liberado en la reacción se extrae de la mezcla de reacción a través de una columna de destilación, en caso dado también como azeótropo con el alcohol. Esto se puede efectuar tanto a presión atmosférica como en vacío. La mezcla de reacción, que está constituida en gran parte por el producto N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien (met)acrilato de N,N-(dialquilaminoalquilo, (met)acrilato no transformado y educto, así como cantidades reducidas de alcohol, el catalizador, los inhibidores de polimerización y una proporción de productos secundarios, se alimenta a un evaporador de película descendente de funcionamiento continuo después de aproximadamente 0,5 – 4 horas de tiempo de permanencia en el reactor, es preferentemente un tiempo de permanencia de 1 – 2 horas. Los vapores del evaporador de película descendente se alimentan a una columna de destilación de productos de bajo punto de ebullición. Esto se efectúa a presión reducida, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 mbar – 500 mbar, la separación de los componentes de bajo punto de ebullición en relación con el producto, predominantemente alcohol producto y (metacrilato) educto no transformado, y educto amina, o bien alcohol. Estos se extraen a través de la cabeza de la columna de destilación y se devuelven a la zona del reactor o a la columna de destilación. Mediante esta corriente de circulación se obtiene una conversión elevada respecto a los eductos y al proceso total. El producto bruto que se forma en la descarga del evaporador de película descendente, aún contaminado con catalizador, inhibidor de polimerización y productos secundarios de punto de ebullición elevado, contiene preferentemente > 80 % en peso de producto, y se alimenta a otra etapa de destilación en vacío, que trabaja en el intervalo de presión preferente entre 0,1 y 200 mbar, para la elaboración. Aquí se efectúa la separación por destilación del producto puro como producto de cabeza. Como aparatos apropiados, a tal efecto son conocidos evaporadores de película descendente, de capa fina y de vía corta.

A la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamidas, o bien (met)acrilatos de N,N-(di)alquilaminoalquilo, en caso dado aún se puede conectar una instalación de destilación pura, que también se puede accionar bajo presión reducida, a modo de ejemplo a 500 – 0,1 mbar. Esto es necesario en especial si se debe efectuar una

separación especialmente buena de los componentes secundarios de punto de ebullición elevado formados en el proceso.

La N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien el (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo producido según la invención con un contenido reducido en compuestos de la Fórmula (IV), se pueden hacer reaccionar con un halogenuro de alquilo o sulfonato de alquilo, preferentemente con cloruro de metilo, para dar la correspondiente sal amónica cuaternaria.

La N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida, o bien el (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo y sus sales amónicas cuaternarias con contenido reducido en compuestos de la Fórmula (IV) son apropiados especialmente para la producción de polímeros que se disuelven, o bien se polimerizan en disolución o como emulsión, o bien dispersión.

Es preferente el empleo de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo con un contenido de compuesto según la Fórmula (IV) menor que 1200 ppm producido según la reivindicación 1, que se emplean para la polimerización como polimerización a granel, polimerización en disolución, polimerización en dispersión, o bien polimerización en emulsión, y se aplican como espesante (aglutinante), gelificante (agente de gelificación), producto para el cuidado del cabello (polímeros de acondicionado), fijador, polímero para estilismo, agente filmógeno (formador de película), limpieza doméstica/industrial e institucional, agente de floculación (floculante), clarificante (clarificador de agua), adyuvantes de papel (productos auxiliares/aditivos de papel), tintas de imprenta, rectificadores de fluidez en la industria industria de petróleo & gas y como hidrato gaseoso, etc.

Es igualmente preferente el empleo de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo con un contenido de compuesto según la Fórmula (IV) menor que 1200 ppm, producido según la reivindicación 1, para la reacción para dar sales amónicas cuaternarias que se emplean para la polimerización, y se aplican como espesante (aglutinante), gelificante (agente de gelificación), producto para el cuidado del cabello (polímeros de acondicionado), fijador, polímero para estilismo, agente filmógeno (formador de película), limpieza doméstica/industrial e institucional, agente de floculación (floculante), clarificante (clarificador de agua), adyuvantes de papel (productos auxiliares/aditivos de papel), tintas de imprenta, rectificadores de fluidez en la industria industria de petróleo & gas y como hidrato gaseoso, etc.

El procedimiento según la invención se explica más detalladamente por medio de los siguientes ejemplos, sin estar limitado a estos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Síntesis de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida (DMPMA) bajo exclusión de oxígeno

Para la producción continua de N-dimetilaminopropilmetacrilamida, la instalación se acciona bajo atmósfera de nitrógeno. A la 1ª caldera de reacción se dosifican 200 kg/h de alimentación de catalizador preactivada con una proporción de 2,0 % en peso de titanato de isopropilo, 5,0 % en peso de óxido de dioctilestano de la columna de destilación y 144 kg/h de N,N-dimetilaminopropilamina (DMPA). La preactivación se realizó a 110°C durante 2 h en una caldera de agitación. Además, la corriente de reflujo fluía continuamente por la 1ª caldera de reacción a través de la columna de destilación desde la cabeza a la columna de destilación de productos de bajo punto de ebullición (400 kg/h con la composición 70 % en peso de metacrilato educto, así como metanol, DMPA y productos secundarios. La proporción molar MMA : DMPA en la alimentación del reactor ascendía a 1,8 : 1. Además, los vapores liberados de metanol en la columna de destilación circulaban de la caldera de agitación a través de la cola de la columna a la 1ª caldera de reacción. Bajo estas condiciones de reacción (presión aproximadamente 500 mbar) se ajustó una temperatura de reacción de 105°C en la 1ª caldera de reacción. La temperatura de reacción en la 2ª y 3ª caldera de reacción ascendía a 115, o bien 125°C. La extracción de destilado de la columna de destilación ascendía a 110 kg/h. La descarga de la 1ª caldera de reacción circulaba a la 2ª caldera de reacción y la descarga de la 2ª caldera de reacción circulaba a la 3ª caldera de reacción. Los vapores de la caldera de reacción separada se alimentaron continuamente a una columna de destilación.

La descarga de la 3ª caldera de reacción circulaba continuamente al evaporador de capa fina de una columna de productos de bajo punto de ebullición, en la que se extraían DMPA no transformado, metacrilato de metilo (MMA) y metanol como destilado (400 kg/h), y se alimentaban de nuevo a la columna de destilación como corriente de reflujo. La descarga de cola del evaporador de capa fina de la columna de productos de bajo punto de ebullición ascendía a 230 kg/h y tenía la composición: 98,5 % en peso de DMPMA, < 1 % de productos de bajo punto de ebullición, aproximadamente 0,5 % de productos de punto de ebullición elevado y 130 ppm de N-alilmetacrilamida.

Ejemplo 2

Síntesis de DMAPMA bajo exclusión de oxígeno

La producción del éster bruto se efectúa correspondientemente al Ejemplo 1.

Los vapores de las calderas de reacción separadas se alimentaron continuamente a una columna de destilación.

- 5 La descarga de la 3ª caldera de reacción circulaba continuamente al evaporador de capa fina de una columna de productos de bajo punto de ebullición, en la que se extraían DMAPA no transformado, MMA y metanol como destilado (400 kg/h), y se alimentaban de nuevo a la columna de destilación como corriente de reflujo. La descarga de cola del evaporador de capa fina de la columna de productos de bajo punto de ebullición ascendía a 230 kg/h y tenía la composición: 98,3 % en peso de DMAPMA, < 1 % de productos de bajo punto de ebullición, aproximadamente 0,7 % de productos de punto de ebullición elevado y 240 ppm de N-alilmetacrilamida.
- 10

Ejemplo comparativo 1

Síntesis de DMAPMA bajo oxígeno

- 15 Para la producción continua de N,N-dimetilaminopropilmetacrilamida se dosificó a la 1ª caldera de reacción 200 kg/h de alimentación de catalizador preactivada con una proporción de 2,0 % en peso de titanato de isopropilo, 5,0 % en peso de óxido de dioctilestano de la columna de destilación y 144 kg/h de N,N-dimetilaminopropilamina (DMAPA). La preactivación se realizó a 110°C durante 2 h en una caldera de agitación. Además, la corriente de reflujo fluía continuamente por la 1ª caldera de reacción a través de la columna de destilación desde la cabeza a la columna de destilación de productos de bajo punto de ebullición (400 kg/h con la composición 70 % en peso de metacrilato educto, así como metanol, DMAPA y productos secundarios. La proporción molar MMA : DMAPA en la alimentación del reactor ascendía a 1,8 : 1. Además, los vapores liberados de metanol en la columna de destilación circulaban de la caldera de agitación a través de la cola de la columna a la 1ª caldera de reacción. Bajo estas condiciones de reacción (presión aproximadamente 500 mbar) se ajustó una temperatura de reacción de 138°C en la 1ª caldera de reacción. La temperatura de reacción en la 2ª y 3ª caldera de reacción ascendía a 143, o bien 155°C. La extracción de destilado de la columna de destilación ascendía a 110 kg/h.
- 20

- 25 La descarga de la 1ª caldera de reacción circulaba a la 2ª caldera de reacción y la descarga de la 2ª caldera de reacción circulaba a la 3ª caldera de reacción.

Los vapores de la caldera de reacción separada se alimentaron continuamente a una columna de destilación.

- 30 La descarga de la 3ª caldera de reacción circulaba continuamente al evaporador de capa fina de una columna de productos de bajo punto de ebullición, en la que se extraían DMAPA no transformado, MMA y metanol como destilado (400 kg/h), y se alimentaban de nuevo a la columna de destilación como corriente de reflujo. La descarga de cola del evaporador de capa fina de la columna de productos de bajo punto de ebullición ascendía a 240 kg/h y tenía la composición: aproximadamente 90 % en peso de DMAPMA, 0,1 % en peso de DMAPA, 0,16 % en peso de N-alilmetacrilamida, así como una mayor proporción de componentes de punto de ebullición elevado y trazas de reactivos.

- 35 El producto bruto se elabora a continuación en una destilación de dos etapas.

Ejemplo 3

Investigación de laboratorio de la influencia del oxígeno sobre la formación de compuesto de la Fórmula (IV)

- 40 Se estabilizó DMAPMA con una cantidad apropiada de los citados estabilizadores y se cargaron respectivamente 10 g de DMAPMA estabilizada en tubos de ensayo. Cada tubo de ensayo contiene un tubo de entrada para la introducción de aire, o bien nitrógeno. Ahora se calentaron las muestras a 110°C / 120°C / 130°C / 140°C y 150°C en diferentes baños de aceite y durante un intervalo de tiempo de 48 h se introdujo aire, o bien nitrógeno, con una corriente gaseosa de aproximadamente 0,75 l/h en cada caso. Las muestras se enfriaron y se analizaron por GC. El contenido en N-alilmetacrilamida en DMAPMA se representa en % de superficie de GC en la siguiente tabla.

Temperatura [°C]	Contenido en N-alilmetacrilamida en DMAPMA después de 48h / bajo aire [% de superficie de GC]	Contenido en N-alilmetacrilamida en DMAPMA después de 48h / bajo nitrógeno [% de superficie de GC]
110	1,69	0,34
120	7,87	0,33
130	11,08	0,32
140	21,97	0,32
150	23,54	0,33

Ejemplo 4

Determinación de la concentración límite

Producción de un copolímero de DMAPMA y N-alilmetacrilamida:

- 5 Se concentró la DMAPMA (que contenía 130 ppm de N-alilmetacrilamida) mediante la adición de N-alilmetacrilamida a una concentración total de N-alilmetacrilamida en la mezcla de 300 ppm, 400 ppm, 500 ppm, 600 ppm, 700 ppm, 800 ppm, 1000 ppm y 1200 ppm. (N-alilmetacrilamida, de la firma ABCR, Karlsruhe, Alemania, Charge: 1300868).
- 10 A continuación, se iniciaron respectivamente 10 g con 0,2 % de AIBN y se polimerizaron a 70°C en tubos de ensayo en baño de agua en el intervalo de 3 h. Se enfriaron los tubos de ensayo a temperatura ambiente durante la noche y a continuación se retiró el tubo. En la disolución se extrajo un polímero.

Producción de las disoluciones acuosas:

Las respectivas piezas de polímero se pesaron en frascos de vidrio de boca ancha de 125 ml y se mezclaron al 3 %, o bien al 5 % con agua. Se comprobó la totalidad de solubilidad después de 96 h.

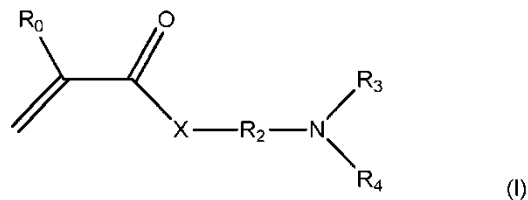
- 15 La viscosidad de las disoluciones homogéneas se midió después de 96 h por medio de viscosímetro de Brookfield con un adaptador "small-sample" (dispositivo de medición para disoluciones con baja viscosidad).

Contenido en N-alilmetacrilamida	Viscosidad [al 3% en H ₂ O]	Viscosidad [al 5% en H ₂ O]
130 ppm	24 mPa*s	35 mPa*s
300 ppm	28 mPa*s	37 mPa*s
400 ppm	31 mPa*s	45 mPa*s
500 ppm	33 mPa*s	51 mPa*s
600 ppm	33 mPa*s	60 mPa*s
700 ppm	No mensurable*	No mensurable*
800 ppm	No mensurable*	No mensurable*

*La viscosidad no es mensurable debido a la insolubilidad de los polímeros

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo de la Fórmula general (I)



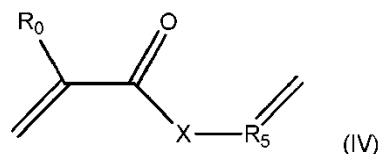
5 con

R^0 hidrógeno o metilo

X NH u O

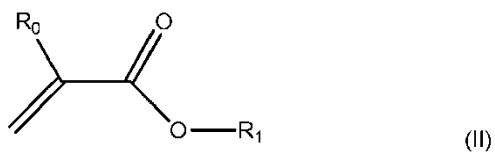
10 R_2, R_3, R_4 respectivamente un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo, que también puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo, el resto alquilo lineal, cíclico o ramificado puede presentar una longitud de 1 – 12 átomos de carbono, y significar, a modo de ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo,

con un contenido menor que 1200 ppm de compuesto (IV) de la fórmula general



15 con R_5 respectivamente un resto alquilo lineal, ramificado o cíclico, un resto arilo, que también puede estar sustituido con uno o varios grupos alquilo, el resto alquilo lineal, cíclico o ramificado puede presentar una longitud de 1 – 12 átomos de carbono, y significar, a modo de ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, isooctilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo;

20 siendo el procedimiento la aminólisis, o bien alcoholisis de (met)acrilatos de alquilo de la Fórmula (II)

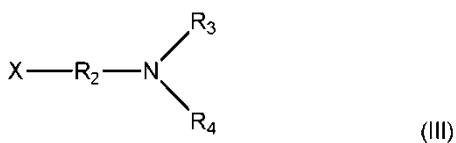


con

R_0 hidrógeno o metilo,

R_1 resto alquilo lineal o ramificado con 1 a 10, preferentemente 1 a 4 átomos de carbono

25 con aminas, o bien alcoholes de la Fórmula (III)



con

X = OH o NH₂ y

R₂, R₃, R₄ como se describe anteriormente

bajo liberación de alcoholes, caracterizado por que la concentración de oxígeno es menor que 1000 ppm en la fase líquida en la reacción de los eductos en el depósito de reacción o la cascada de calderas de agitación.

- 5 2.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1 con un contenido menor que 1200 ppm de compuesto de la Fórmula (IV) o sus sales amónicas cuaternarias, que se emplean para la producción de polímeros solubles, o bien no coagulantes.
- 10 3.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 2 con un contenido menor que 1000 ppm.
- 4.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que se trabaja bajo exclusión de oxígeno.
- 15 5.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se realiza bajo atmósfera de gas de protección.
- 6.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que el tiempo de permanencia asciende a 0,1-11 h, preferentemente 1-5 h.
- 20 7.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se realiza a temperaturas entre 70°C y 160°C.
- 8.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 6, caracterizado por que la reacción se realiza a presión reducida, preferentemente en vacío.
- 25 9.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que el alcohol se elimina durante la reacción.
- 10.- Procedimiento para la producción de N,N-(di)alquilaminoalquil(met)acrilamida o (met)acrilato de N,N-(di)alquilaminoalquilo según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplean inhibidores del grupo bis(2-metoxycarbonilpropil)sulfuro, N,N-dietilhidroxilamina, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxilo o N,N'-difenil-p-fenilendiamina o sus derivados.
- 30