

República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia, Ministério  
do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) PI 0809038-6 A2**



\* B R P I 0 8 0 9 0 3 8 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 19/03/2008  
**(43) Data da Publicação: 16/09/2014**  
**(RPI 2280)**

**(51) Int.Cl.:**  
C07C 231/00

**(54) Título:** PROCESSO PARA FAZER UM  
MONÔMERO DE (MET) ACRILAMIDA.

**(57) Resumo:**

**(30) Prioridade Unionista:** 23/03/2007 US 60/919,734

**(73) Titular(es):** Rhodia Inc.

**(72) Inventor(es):** Leo Zhaoqing Liu

**(74) Procurador(es):** Orlando de Souza

**(86) Pedido Internacional:** PCT US2008003579 de  
19/03/2008

**(87) Publicação Internacional:** WO 2008/118312 de  
02/10/2008

**PROCESSO PARA FAZER UM MONÔMERO DE (MET)ACRILAMIDA**Campo da invenção

Esta invenção se refere a um processo para fazer um monômero de (met)acrilamida.

5       Antecedentes da invenção

A produção de monômeros de (met)acrilamida, tais como dimetilaminopropilmetilacrilamida ("DMAPMA") por aminólise de um éster de (met)acrilato na presença de um catalisador é conhecida, porém reações secundárias concorrentes produzem adutos de adição de Michael e tipicamente reduzem o rendimento do produto DMAPMA. O problema das reações secundárias concorrentes tem sido endereçado pela quebra do aduto em altas temperaturas para recuperar DMAPMA, conforme descrito na Patente Americana No. 4.287.363, ou pela busca em reduzir a quantidade dos adutos indesejáveis através do uso de um grande excesso de éster (met)acrilato, conforme descrito na Patente Americana No. 4.206.143, e em DE 2.816.516. A quebra do produto é tediosa e pode resultar em baixo rendimento devido à polimerização na temperatura de quebra. Neste último processo, a necessidade por recuperar o éster em excesso que não reagiu da mistura de produtos e o uso ineficiente do volume reacional resultou em um produto monomérico de (met)acrilamida de custo muito alto.

É necessário na técnica uma via mais conveniente e/ou 25 mais barata para os monômeros de (met)acrilamida.

Sumário da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção é direcionada a um método para fazer um monômero de (met)acrilamida, compreendendo a reação de um éster de 30 (met)acrilato com um composto aminofuncional em um solvente

orgânico na presença de um catalisador de transesterificação.

| <u>Descrição Detalhada da Invenção e Modalidades Preferidas</u> |
|---|
|---|

5 Conforme aqui utilizada, a terminologia " $(C_x-C_y)$ " em referência a um grupo orgânico em que x e y são números inteiros, indica que o grupo pode conter de x átomos de carbono até y átomos de carbono por grupo.

10 Conforme aqui utilizado, o termo "(met)acrílico" significa acrílico, metacrílico ou uma mistura de acrílico e metacrílico.

15 Conforme aqui utilizado, o termo "alquil" significa um grupo de hidrocarboneto ramificado ou de cadeia linear saturada monovalente, mais tipicamente um grupo de hidrocarboneto ( $C_1-C_6$ ) saturado monovalente, tal como, por exemplo, metil, etil, n-propil, isopropil, n-butil, sec-butil, t-butil, pentil ou n-hexil.

20 Conforme aqui utilizado, o termo "alquíleno" significa um grupo e hidrocarboneto ramificado ou de cadeia linear saturado bivalente, mais tipicamente um grupo de hidrocarboneto ( $C_1-C_6$ ) saturado divalente, tal como, por exemplo, metileno, dimetileno, trimetileno.

25 Conforme confirmado acima, sabe-se efetuar a aminólise de um éster (met)acrílico usando um excesso de éster. Nós descobrimos que a porção do reagente éster pode ser parcialmente substituída com um solvente inerte, tal como xileno, sem sacrificar o tempo reacional e o rendimento, deste modo reduzindo a quantidade de reagente. O solvente também proporciona uma temperatura reacional mais elevada 30 e, opcionalmente, a capacidade de reduzir o conteúdo de

água da mistura reacional.

Solventes orgânicos não-polares adequados incluem solventes orgânicos que são inertes ou substancialmente inertes sob as condições reacionais antecipadas e incluem solventes de hidrocarboneto aromático, por exemplo, xileno, benzeno, tolueno, solventes de hidrocarboneto alifáticos lineares, tais como hexano, decano, undecano e dodecano, voláteis minerais e hidrocarbonetos cílicos, tais como cicloexano e cicloheptano.

Em uma modalidade, a reação é efetuada de cerca de 1 até cerca de 200 partes em peso ("pbw"), mais tipicamente de cerca de 10 até cerca de 100 pbw, solvente orgânico por 100 pbw da carga total de éster (met)acrílico.

Em uma modalidade, a reação é efetuada usando uma quantidade total de cerca de 0,1 até 1,0 mol exclusive, mais tipicamente, de cerca de 0,25 até cerca de 0,75 mol de composto amina por mol de composto de éster (met)acrílico.

Cada um dos reagentes pode ser introduzido na mistura reacional como uma ou mais porções discretas ou como um suprimento na mistura reacional durante a reação, ou como uma combinação desses, por exemplo, como uma emissão inicial de uma primeira porção seguido por um suprimento da porção remanescente.

Em uma modalidade, a carga total do composto de éster (met)acrílico é misturada com o solvente orgânico antes da adição do composto amina e a carga do composto amina é então alimentada na mistura no decorrer do tempo, tipicamente por um período de cerca de 1 até cerca de 5 horas, mais tipicamente por um período de cerca de 2 até cerca de 4 horas. Acredita-se que a manutenção da baixa

proporção do composto amina em relação ao éster (met)acrílico não favoreça reações secundárias indesejáveis, tal como a adição de Michael. Entretanto, o tempo de reação prolongado irá aumentar o tempo de processo 5 e permitir potencialmente a ocorrência da polimerização indesejada dos conteúdos da mistura reacional.

Catalisadores de transesterificação adequados são conhecidos na técnica e incluem, por exemplo, compostos de organoestanho, organozircônio e organotitânio, tais como 10 óxidos de dialquilestanho, compostos de dialquildialcoxiestanho, compostos de tetrametoxiestanho, compostos de bis(dialquilamino)-dialquilestanho e compostos de tetralquiltitanato, tais como tetraisobutiltitanato, assim como misturas de tais catalisadores. Tipicamente, o 15 catalisador é um catalisador de óxido de dialquilestanho, mais tipicamente de óxido de dibutilestanho e/ou de óxido de dioctilestanho.

Em uma modalidade, a mistura reacional compreende de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento em peso ("% em 20 peso"), mais tipicamente de cerca de 1 até cerca de 5% em peso do catalisador de transesterificação.

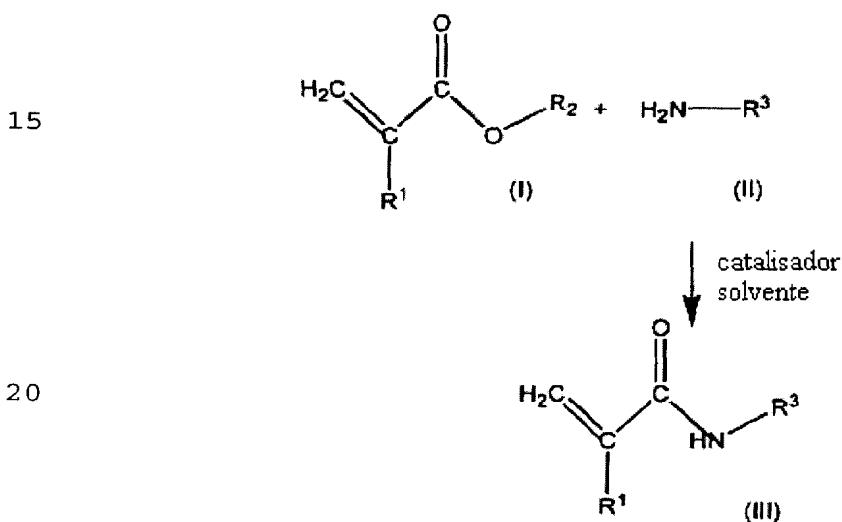
Em uma modalidade, a reação de transesterificação é efetuada dentro de uma faixa de temperatura de cerca de 10 °C até cerca de 150 °C, mais tipicamente de cerca de 50 °C 25 até cerca de 120 °C. Tipicamente, a reação é efetuada por um tempo reacional de cerca de 2 até cerca de 10 horas, mais tipicamente de cerca de 4 até cerca de 6 horas.

Em uma modalidade, a mistura reacional para fazer o monômero de (met)acrilamida compreende ainda um inibidor de 30 polimerização, tais como compostos de hidroquinona,

fenotiazina ou uma mistura desses, para inibir a polimerização do reagente de éster (met)acrílico e/ou o monômero produto durante a síntese do monômero de amino(met)acrilamida. Compostos de hidroquinona adequados incluem, por exemplo, hidroquinona e metilidroquinona.

Em uma modalidade, a reação para fazer o monômero de (met)acrilamida é efetuado com um pulverizador de ar para inibir a polimerização do reagente de éster (met)acrílico e/ou o monômero do produto durante a síntese do monômero de amino(met)acrilamida.

Em uma modalidade, um monômero de (met)acrilamida é feito de acordo com o Esquema A:

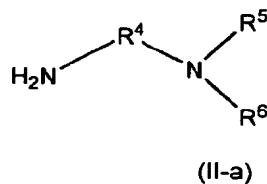


Esquema A

pela reação de um ou mais ésteres (met)acrílicos de  
 25 acordo com a estrutura (I), em que: R<sup>1</sup> é H ou alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) e R<sup>2</sup> é um grupo hidrocarboneto alifático ou aromático, mais tipicamente de alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), com um ou mais compostos aminofuncionais de acordo com a estrutura (II), em que R<sup>3</sup> é um grupo orgânico que é substancialmente inerte sob as  
 30 condições reacionais, em um solvente orgânico e na presença

de um catalisador de transesterificação para fazer um monômero de (met)acrilamida de acordo com a estrutura (III).

Em uma modalidade, o composto (II) é um composto de 5 dialquilaminolquilamina de acordo com a estrutura (II-a):

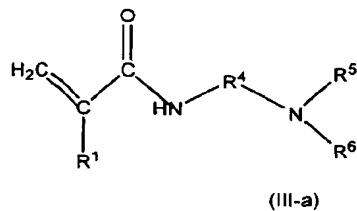


10 em que

$\text{R}^4$  é um grupo de ligação divalente, tipicamente alquíleno ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), o qual pode ser opcionalmente substituído em um ou mais átomos de carbono ou interrompido em um ou mais pontos por um heteroátomo, mais tipicamente, 15 alquíleno ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), e

$\text{R}^5$  e  $\text{R}^6$  são cada um independentemente alquil, mais tipicamente alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), ou podem ser fundidos para formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, uma estrutura de anel heterocíclico saturado ou 20 insaturado a qual pode compreender opcionalmente átomos de nitrogênio como membros do anel adicionais e os quais podem ser opcionalmente substituídos em um ou mais átomos do anel com alquil ou oxigênio.

No caso em que o composto (II) é um composto de 25 dialquilaminoalquilamina de acordo com a estrutura (II-a), o monômero de (met)acrilamida é um composto de acordo com a estrutura (III-a):

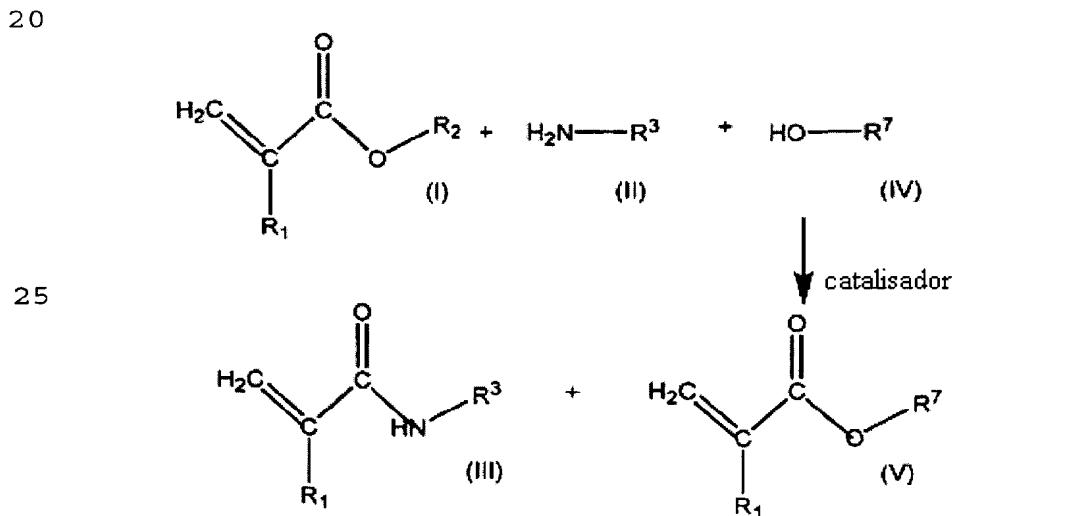


em que  $R^1$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  e  $R^6$  são cada um conforme definido acima.

Em uma modalidade,  $R^5$  e  $R^6$  são fundidos para formar uma estrutura de anel heterocíclico monocíclico saturada ou insaturada a qual pode opcionalmente compreender átomo de nitrogênio do membro de anel adicional tais como, por exemplo, um grupo pirrolidinil, pirrolinil, pirrolil, imidazolidinil, imidazolil, pirazolidinil, piperidinil, piperazinil, pirazolil, piridinil, pirazinil, pirimidinil ou piridazinil.

Em uma modalidade,  $R^5$  e  $R^6$  são fundidos para formar uma estrutura de anel heterocíclico monocíclico saturado ou insaturado a qual pode opcionalmente compreender átomos de nitrogênio como membros do anel, que sejam substituídos em um ou mais dos átomos do anel com alquil ou oxigênio, tais como, por exemplo, 1-(2-aminoetil)-2-imidazolidinona.

Em uma modalidade, uma mistura de produto de um monômero de (met)acrilamida (III) e um ou mais co-produtos de (met)acrilato (V) é feita de acordo com o Esquema B:



pela reação de um éster (met)acrílico (I) com uma mistura de um composto aminofuncional (II) e um álcool (V), em que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> e R<sup>3</sup> são cada um conforme descrito acima e R<sup>7</sup> é um grupo orgânico que é substancialmente inerte sob as 5 condições reacionais. Tipicamente R<sup>7</sup> é alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) e tipicamente R<sup>7</sup> ≠ R<sup>2</sup>.

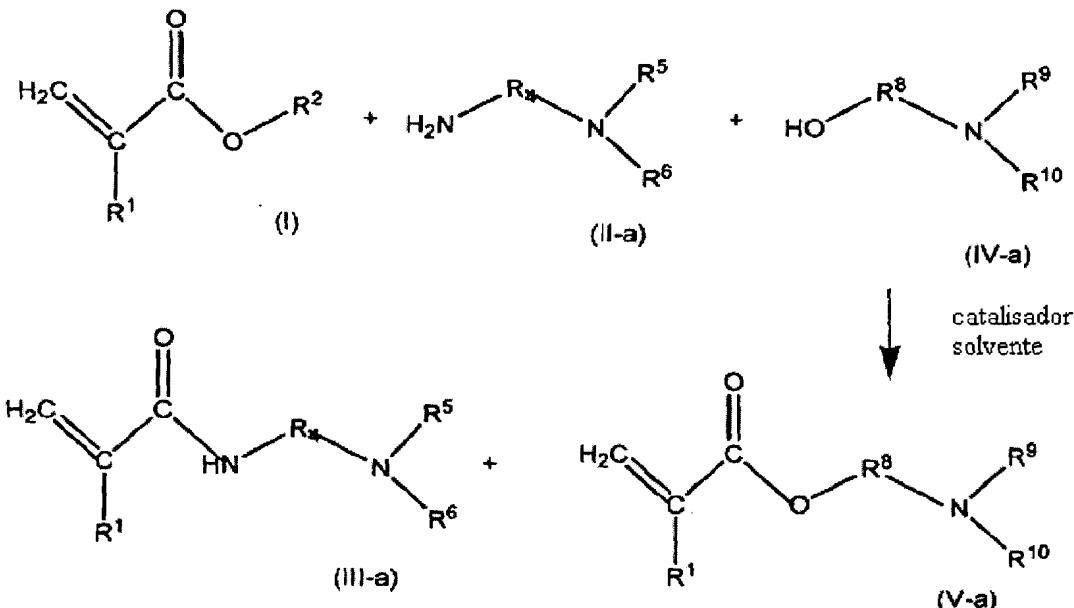
Cada um dentre o composto álcool (IV) e o co-produto (V) servem como solventes para a reação de éster (met)acrilato (I) e do composto aminofuncional (II), e 10 serve para reduzir a proporção do composto aminofuncional (II) no éster (met)acrilato (I), dificultando a formação do subproduto da adição de Michael indesejado do composto aminofuncional (II).

O composto aminofuncional (II) e o álcool (IV) são 15 selecionados para proporcionar um co-produto de (met)acrilato que seja facilmente separável do produto monomérico de (met)acrilamida (III). Em uma modalidade, os compostos amino (II) e álcool (IV) são selecionados para fornecer um produto de monômero de (met)acrilamida (III) e 20 o co-produto de (met)acrilato (IV) com pontos de ebulação que sejam suficientemente diferentes, por exemplo, por mais do que ou igual a 10 °C, mais tipicamente por mais do que ou igual a 20 °C, em consequência do que sejam prontamente separáveis por destilação. Em uma modalidade, R<sup>7</sup> = R<sup>3</sup>.

A mistura reacional pode incluir qualquer proporção do 25 composto aminofuncional (II):álcool (IV). Em uma modalidade, a quantidade total do composto aminofuncional (II) comprehende mais do que o igual a cerca de 10% em mol, mais tipicamente mais do que ou igual a 60% em mol da 30 quantidade do composto álcool (IV).

Em uma modalidade, uma mistura de produto de um monômero de (met)acrilato (III-a) e de um ou mais coprodutos de (met)acrilato (V-a) é feita de acordo com o Esquema B-1:

5



10

15

Esquema B-1

pela reação de um éster (met)acrílico (I) com uma mistura de um composto aminofuncional (II-a) e um álcool (IV-a),  
20 em que:

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$  e  $\text{R}^6$  são cada um conforme descrito acima,

$\text{R}^8$  é um grupo de ligação divalente, tipicamente alquíleno ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ) o qual pode ser opcionalmente substituído em um ou mais átomos de carbono ou interrompido em um ou mais pontos por heteroátomos,  
25

$\text{R}^9$  e  $\text{R}^{10}$  são cada um independentemente alquil, mas tipicamente alquil ( $\text{C}_1\text{-C}_6$ ), ou podem ser fundidos para 30 formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão

ligados, uma estrutura de anel heterocíclico saturado ou insaturado, a qual pode opcionalmente compreender átomos de nitrogênio como membros do anel adicionais e os quais podem opcionalmente substituir em um ou mais dos átomos do anel 5 com alquil ou oxigênio.

Em uma modalidade, uma mistura dos produtos transesterificados é feita efetuando-se uma reação de acordo com o Esquema B-1, em que

$R^1$  é H ou metil, e

10  $R^2$  é metil,

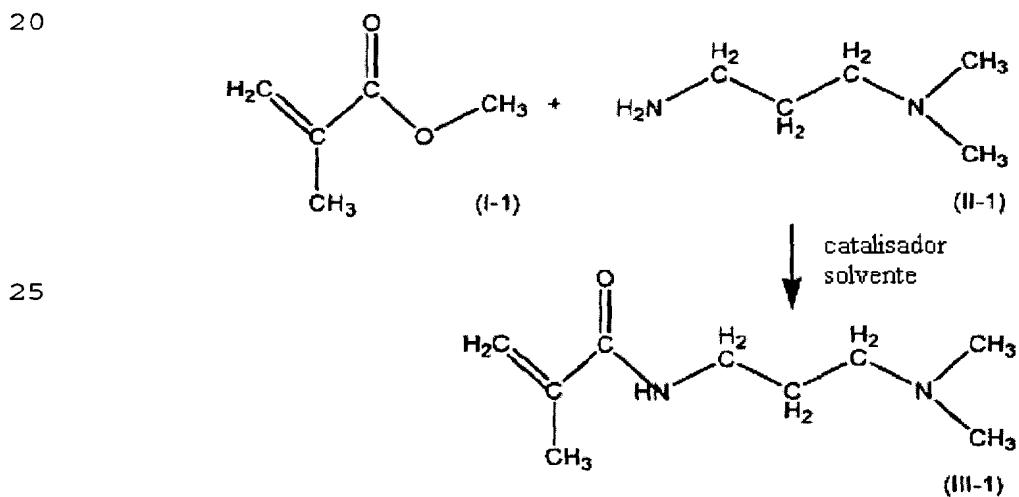
$R^4$  e  $R^8$  são cada um independentemente alquíleno ( $C_1-C_6$ ),

$R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^9$  e  $R^{10}$  são cada um independentemente alquil ( $C_1-C_6$ ).

15 Em uma modalidade,  $R^9 = R^5$  e  $R^{10} = R^6$ .

#### Exemplos 1 - 5

Nos processos dos Exemplos 1 a 5, um monômero de metacrilamida (III-1) foi feito de acordo com o Esquema A-1:



pela reação de um éster metacrílico (I-1) com um composto amina (II-1) em um solvente e na presença de um catalisador de transestrificação, conforme descrito abaixo. Para cada um dos Exemplos 1 a 5, as cargas de substâncias estão 5 listadas abaixo na TABELA I - Parte A e os resultados estão listados abaixo na TABELA I - Parte B.

No processo do Exemplo 1, em um frasco de 500 mL, equipado com um termômetro, entrada de gás, porta de adição, agitador magnético e coluna de destilação de 5 placas encimada com uma cabeça de destilação conectando a um condensador, foram carregados 20 g de xileno, 62,7 g de 10 metacrilato de metila (MMA, Aldrich) e 0,31 g de fenotiazina (PTZ). A mistura foi aquecida até o refluxo com uma purga de ar seco muito lenta. Quando a temperatura do 15 lote atingiu 70 °C, 2,81 g de óxido de dibutilestanho ( $Bu_2SnO$ , Eurecat 9555 de Crompton) foram adicionados. O aquecimento continuou. Quando o lote começou a ebulir a 103 °C, 8,0 g de dimetilaminopropilamina (DMAP de BASF) foram 20 rapidamente adicionados. O destilado começou a sair depois de 20 minutos e em 30 minutos o lote ficou isento de catalisador insolúvel e límpido. A seguir, 33,0 g de DMAPA foram adicionados durante 3 horas e a temperatura do lote foi deixada aquecer até 140 °C. O destilado foi coletado. Depois da adição, o lote foi mantido a 140 - 150 °C por 25 duas horas. Um total de 20 gramas de azeótropo metanol/metacrilato foi coletado. Note que pouco destilado foi coletado 30 minutos depois da adição de DMAPA, indicando que a reação foi quase completada. O metacrilato de metila remanescente e xileno foram destilados em vários 30 até a temperatura do lote reduzir até 135 °C a -59,3 kPa.

Um total de 29 g de destilado foram coletados, os quais puderam ser reciclados, e 74,2 gramas de resíduos foram deixados no reator. A análise de HPLC mostrou 89,7% de DMAPMA e 2,0% de ácido metacrílico. Isto respondeu por 5 97,4% do rendimento de DMAPA (Ex#1, Tabela 1).

O processo do Exemplo 2 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 1, exceto que DMAPA foi fornecido menos frequentemente, e a taxa de flutuação foi permitida. Um rendimento semelhante ao do 10 Exemplo 1 foi obtida.

O processo do Exemplo 3 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 1, exceto que nenhum solvente foi usado. Um rendimento levemente inferior foi obtido.

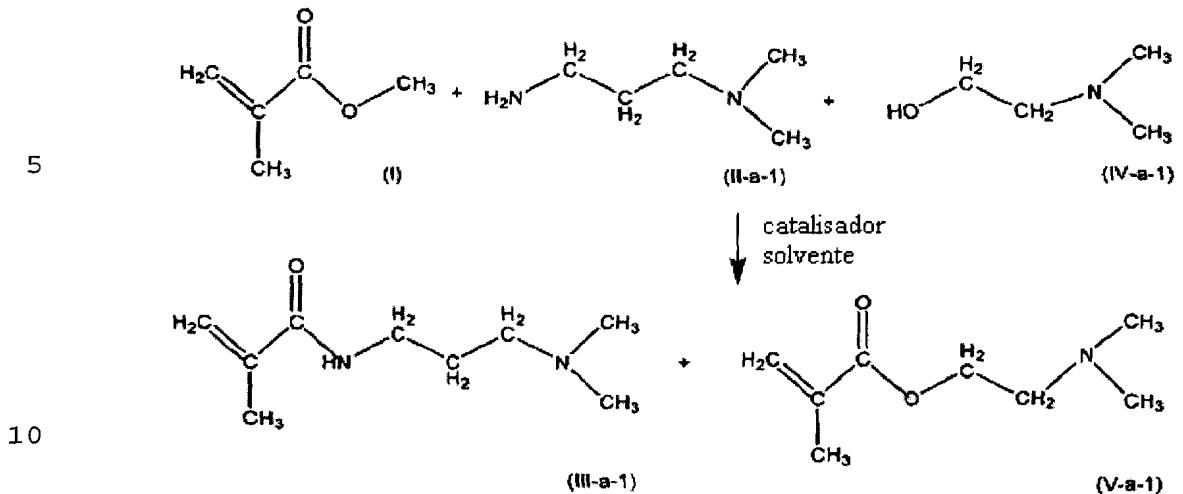
15 O processo do Exemplo 4 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 1, exceto que uma mistura de hexano e xileno foi usada como solvente. A adição de DMAPA foi efetuado durante 2 horas e hexano foi removido por destilação durante o estágio inicial da 20 reação. Um rendimento semelhante ao do Exemplo 1 foi obtido.

O processo do Exemplo 5 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 1, exceto que mais xileno como solvente e menos catalisador de óxido 25 de dibutilestanho foram usados. A adição de DMAPA foi feita em 1,5 hora. Um rendimento semelhante ao Exemplo 1 foi obtido.

#### Exemplos 6 - 11

Nos processos dos Exemplos 6 a 11, um monômero de 30 metacrilamida (III-a-1) foi feito de acordo com o Esquema

B-2:



### **Esquema B - 2**

pela reação de um éster metacrílico (I-1) com um composto amina (II-a-1) em um composto de álcool (II-b-1) como um solvente e na presença de um catalisador de transesterificação, conforme descrito abaixo. Para cada um dos Exemplos 6 a 11, as cargas de substâncias estão listadas abaixo na TABELA I - Parte A e os resultados estão listados abaixo na TABELA I - Parte B.

20 No processo do Exemplo 6 a um frasco de 500 mL  
equipado com termômetro, entrada de gás, porta de adição,  
agitador magnético e coluna de destilação de 5 placas  
encimada com uma cabeça de destilação conectando a um  
condensador, foram carregados 206,7 g de metacrilato de  
25 metila (Aldrich) e 0,3 g de fenotiazina. A mistura foi  
aquecida até o refluxo com uma purga de ar seco muito  
lenta. Quando a temperatura do lote atingiu 70 °C, óxido de  
dibutilestanho (Eurecat 9555 de Crompton), 5,01 g foram  
adicionados. O aquecimento continuou. Quando o lote começou  
30 a ebullir a 101 °C, 11,8 g de dimetiletanolamina (DMEA da

BASF) foram rapidamente adicionados. O destilado começou a sair depois de 15 minutos e o lote ficou isento de catalisador insolúvel e límpido. A seguir, 35,3 g de DMEA foram adicionados em 45 minutos e a temperatura do lote foi 5 elevada. O destilado foi coletado. Depois de consumido o DMEA, Tyzor TPT 0,35 g foi adicionado, o lote foi mantido sob refluxo de 103 a 107 °C por uma hora e a seguir 53,34 g de DMAPA foram adicionados durante 90 minutos. O destilado continuou a ser coletado a 60 - 65 °C e a temperatura reacional foi elevada. Depois da adição, o lote foi mantido a 120 - 150 °C por três horas. A temperatura do lote foi elevada gradualmente. Um total de 57 gramas de azeótropo de metanol/metacrilato foi coletado. O metacrilato de metila remanescente foi destilado sob vácuo até a temperatura do 10 lote diminuir para 130 °C a - 59,3 kPa. Um total de 63,5 g do destilado foi coletado, o qual pode ser reciclado. A análise de HPLC mostrou que 185 gramas residuais continham 45,4% de DMAPMA, 41,9% de metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMA) e 1,6% de ácido metacrílico. Isto respondeu por 15 95% de rendimento para o DMAPMA de DMAPA e 94% para o DMAEMA de DMEA (Ex #6).

O processo do Exemplo 7 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 6, exceto que óxido de dibutilestanho da Aldrich foi usado como o 20 catalisador de transesterificação.

O processo do Exemplo 8 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 6, exceto que óxido de dioctilestanho (Eurecat DOTO, Crompton) foi usado como o catalisador de transesterificação.

30 O processo do Exemplo 9 foi efetuado de acordo com

aquele descrito acima para o processo do Exemplo 7, exceto que parte do MMA foi reciclado de reações anteriores.

O processo do Exemplo 10 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 7, exceto 5 que uma pequena quantidade de hexano foi usada para remover qualquer quantidade residual de água do sistema. Um rendimento levemente melhor foi observado.

O processo do Exemplo 11 foi efetuado de acordo com aquele descrito acima para o processo do Exemplo 6.

| EX# | Cargas (pbw) |        |       |                |      |      |       |       |
|-----|--------------|--------|-------|----------------|------|------|-------|-------|
|     | Hexano       | Xileno | MMA   | PTZ/ME<br>HQ   | CAT  | TPT  | DMAPA | DMEA  |
| 1   | 0            | 20,0   | 62,7  | 0,31/0         | 2,81 | 0    | 41,0  | 0     |
| 2   | 0            | 20,0   | 60,0  | 0,31/0         | 2,80 | 0    | 40,9  | 0     |
| 3   | 0            | 0      | 80,1  | 0,32/0         | 2,80 | 0    | 40,9  | 0     |
| 4   | 27           | 75,2   | 101,2 | 0,30/0         | 3,45 | 0    | 51,8  | 0     |
| 5   | 0            | 96,3   | 95,7  | 0,10/<br>0,097 | 2,86 | 0,60 | 48,8  | 0     |
| 6   | 0            | 0      | 206,7 | 0,30/0         | 5,01 | 0,35 | 53,3  | 47,1  |
| 7   | 0            | 0      | 200,0 | 0,25/0         | 4,67 | 0,35 | 57,48 | 44,60 |
| 8   | 0            | 0      | 200   | 0,25/<br>0,16  | 3,50 | 0    | 54,6  | 44,48 |
| 9   | 0            | 0      | 200   | 0,40/0         | 3,11 | 0,20 | 51,0  | 47,0  |
| 10  | 10,4         | 0      | 201,7 | 0,25/<br>0,16  | 5,05 | 0,30 | 51,00 | 47,30 |
| 11  | 0            | 0      | 119,7 | 0,14/<br>0,11  | 3,02 | 0,25 | 31,0  | 27,7  |

10

TABELA I - Parte B

| EX# | Descarga | Rendimento de<br>DMAPMA (%) | Rendimento de<br>DMAEMA (%) | MMA<br>(%) |
|-----|----------|-----------------------------|-----------------------------|------------|
|     |          |                             |                             |            |

|    | < 90<br>°C | > 90<br>°C | HPLC | dest. | HPLC | dest. |       |
|----|------------|------------|------|-------|------|-------|-------|
| 1  | 19,6       | 28,9       | 97,4 | -     | -    | -     | 2,0   |
| 2  | 16,5       | 27,3       | 96,9 | -     | -    | -     | 2,3   |
| 3  | 18,8       | 24,1       | 95,2 | -     | -    | -     | 2,6   |
| 4  | 61,1       | 77,0       | 96,9 | 97,4  | -    | -     | 1,7   |
| 5  | 43,5       | 113,0      | -    | 93,0  | -    | -     | -     |
| 6  | 57,3       | 63,5       | 94,9 | -     | 93,6 | -     | 1,6   |
| 7  | 73,7       | 39,0       | 90,0 | -     | -    | 87,3  | 1,5   |
| 8  | 60,0       | 51,0       | -    | 84,4  | -    | 86,1  | 0,1   |
| 9  | 59,3       | 55,5       | -    | 100   | -    | 82,5  | < 0,6 |
| 10 | 42,0       | 75,6       | -    | 99,6  | -    | 92,3  | 1,5   |
| 11 | 19,6       | 47,7       | -    | 99,2  | -    | 87,0  | -     |

**Exemplo 12:**

Destilado de DMAPMA das reações acima, contendo catalisadores de organoestanho insolúveis em água e 170,0 g de ácido metacrílico (MMA) 1300 ppm foi misturado com 2 g de NaOH 25% e fenotiazina 0,05 g. A mistura foi submetida à destilação à vácuo. O destilado foi coletado a 91 - 93 °C e -30,3 polegadas de Hg para produzir 105 g de DMAPMA puro (91% de rendimento) sem conter substâncias insolúveis em água e MAA não-detectável (< 10 ppm) por análise de HPLC.

### REIVINDICAÇÕES

1. Método para fazer um monômero de (met)acrilamida, CARACTERIZADO pelo fato de compreender a reação de um éster de (met)acrilato na presença de um catalisador de transesterificação.

2. Método, de acordo com a reivindicação 2, CARACTERIZADO pelo fato de que o solvente orgânico é um solvente orgânico não-polar.

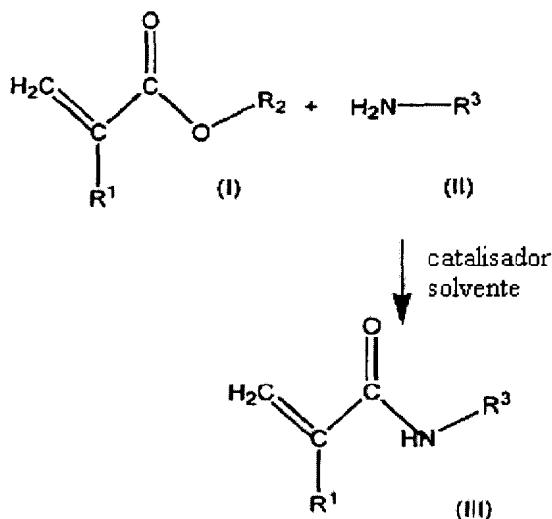
3. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o solvente orgânico é selecionado dentre solventes de hidrocarboneto, solventes de hidrocarboneto alifáticos lineares e hidrocarbonetos cílicos.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a reação é efetuada em de cerca de 1 a cerca de 200 partes em peso de solvente orgânico por 100 partes em peso da carga total de éster (met)acrílico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a reação é efetuada usando uma quantidade total de cerca de 0,1 até 1,0 mol exclusive de composto amina por mol de composto do éster (met)acrílico.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que a mistura reacional compreende de cerca de 0,01 até cerca de 10 por cento em peso do catalisador de transesterificação.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que o monômero de (met)acrilamida é feito de acordo com o Esquema A:



## Esquema

pela reação de um ou mais ésteres (met)acrílicos de acordo com a estrutura (I), em que:

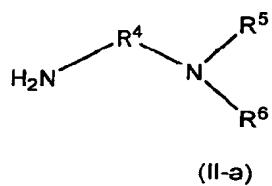
$R^1$  é H ou alquil ( $C_1 - C_4$ ),

15 R<sup>2</sup> é um grupo hidrocarboneto alifático ou aromático, com um ou mais compostos aminofuncionais de acordo com a estrutura (II), em que:

$R^3$  é um grupo orgânico que é substancialmente inerte sob as condições reacionais.

20 em um solvente orgânico e na presença de um catalisador de transesterificação para fazer um monômero de (met)acrilamida de acordo com a estrutura (III).

8. Método, de acordo com a reivindicação 7,  
CARACTERIZADO pelo fato de que o composto (II) é um  
25 composto de dialquilaminolquilamina de acordo com a  
estrutura (II-a):



em que

R<sup>4</sup> é um grupo de ligação divalente, o qual pode ser opcionalmente substituído em um ou mais átomos de carbono ou interrompido em um ou mais pontos por 5 heteroátomos, e

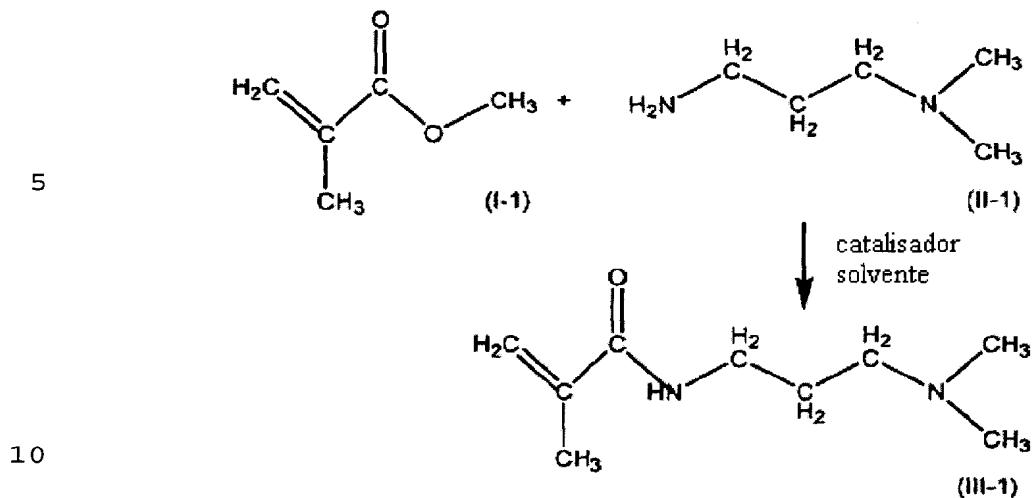
R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> são cada um independentemente alquil ou podem ser fundidos para formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, uma estrutura de anel heterocíclico saturado ou insaturado a qual pode 10 compreender opcionalmente átomos de nitrogênio como membros do anel adicionais e os quais podem ser opcionalmente substituídos em um ou mais átomos do anel com alquil ou oxigênio.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, 15 CARACTERIZADO pelo fato de que R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> são fundidos para formar uma estrutura de anel heterocíclica monocíclica saturada ou insaturada a qual pode compreender opcionalmente átomos de nitrogênio de membros do anel adicionais.

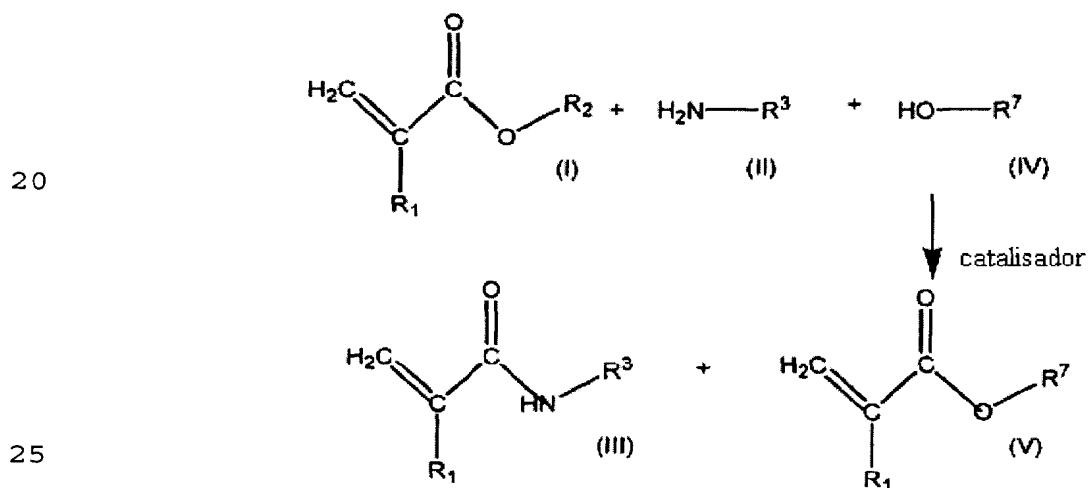
20 10. Método, de acordo com a reivindicação 8, CARACTERIZADO pelo fato de que R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> são fundidos para formar uma estrutura de anel heterocíclica monocíclica saturada ou insaturada a qual pode compreender opcionalmente átomos de nitrogênio de membros do anel adicionais que sejam substituídos em um ou mais dos átomos 25 do anel com alquil ou oxigênio.

11. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que um monômero de metacrilamida (III-1) é feito pela reação de um éster de (met)acrilato 30 (I-1) com um composto aminofuncional (II-1) de acordo com o

Esquema A-1:

Esquema A-1

12. Método, de acordo com a reivindicação 1,  
CARACTERIZADO pelo fato de que uma mistura de um monômero  
 15 de (met)acrilamida (III) e um ou mais co-produtos de  
 (met)acrilato (V) é feita de acordo com o Esquema B:

Esquema B

pela reação de um éster (met)acrílico (I) com uma mistura  
 de um composto aminofuncional (II) e um álcool (V), em que:

30      R<sup>1</sup> é H ou alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

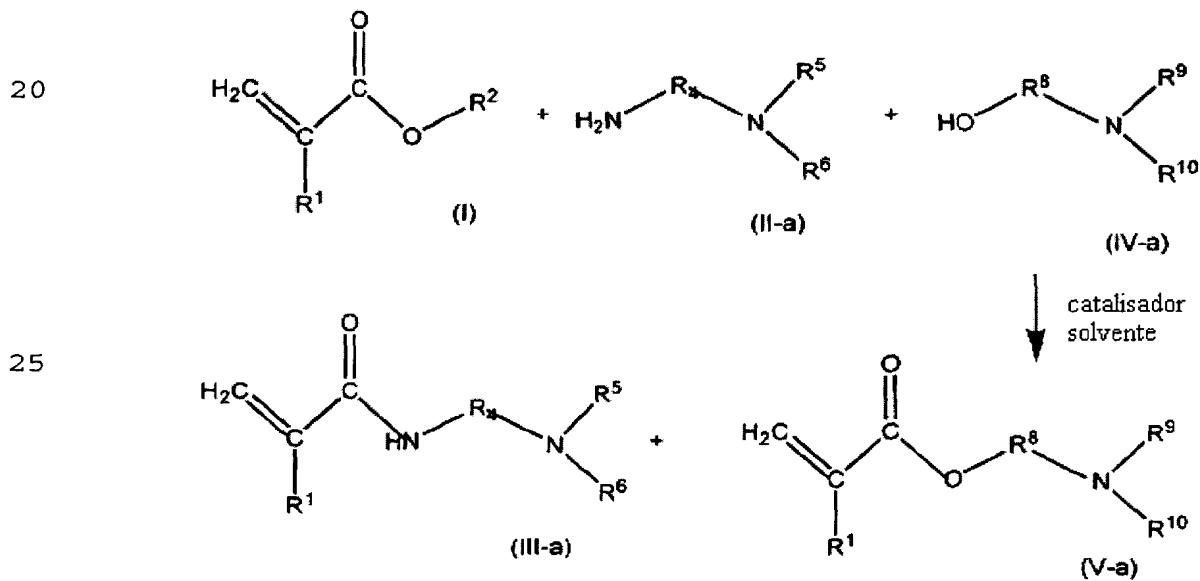
$R^2$  é um grupo hidrocarboneto alifático ou aromático, com um ou mais compostos aminofuncionais de acordo com a Estrutura (II), em que:

$R^3$  é um grupo orgânico que é substancialmente 5 inerte sob as condições reacionais, e

$R^7$  é um grupo orgânico que é substancialmente inerte sob as condições reacionais.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, CARACTERIZADO pelo fato de que os compostos amino (II) e 10 álcool (IV) são selecionados para fornecer um produto do monômero de (met)acrilamida (III) e o co-produto de (met)acrilato (IV) com pontos de ebulição que diferem por mais do que ou igual a cerca de 10 °C.

14. Método, de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO pelo fato de que uma mistura de produtos de 15 um monômero de (met)acrilamida (III-a) e um ou mais co-produtos de (met)acrilato (V-a) é feita de acordo com o Esquema B-1:



pela reação de um éster (met)acrílico (I) com uma mistura de um composto aminofuncional (II-a) e um álcool (IV-a),  
em que:

R<sup>1</sup> é H ou alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>),

5 R<sup>2</sup> é um grupo hidrocarboneto alifático ou aromático,

R<sup>4</sup> é um grupo de ligação divalente, o qual pode ser opcionalmente substituído em um ou mais átomos de carbono ou interrompido em um ou mais pontos por heteroátomos,

10 R<sup>5</sup> e R<sup>6</sup> são cada um independentemente alquil ou podem ser fundidos para formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, uma estrutura de anel heterocíclica saturada ou insaturada a qual pode opcionalmente compreender átomos de nitrogênio de membros  
15 do anel adicionais e os quais podem ser opcionalmente substituídos em ou mais dos átomos do anel com alquil ou oxigênio,

20 R<sup>8</sup> é um grupo de ligação divalente, tipicamente alquíleno (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o qual pode ser opcionalmente substituído em um ou mais átomos de carbono ou interrompido em um ou mais pontos por heteroátomos,

25 R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são cada um independentemente alquil, ou podem ser fundidos para formar, com o átomo de nitrogênio ao qual eles estão ligados, uma estrutura de anel heterocíclico saturado ou insaturado, a qual pode opcionalmente compreender átomos de nitrogênio como membros do anel adicionais e os quais podem opcionalmente substituir em um ou mais dos átomos do anel com alquil ou oxigênio.

30 15. Método, de acordo com a reivindicação 14,

CARACTERIZADO pelo fato de que:

R<sup>1</sup> é H ou metil,

R<sup>2</sup> é metil,

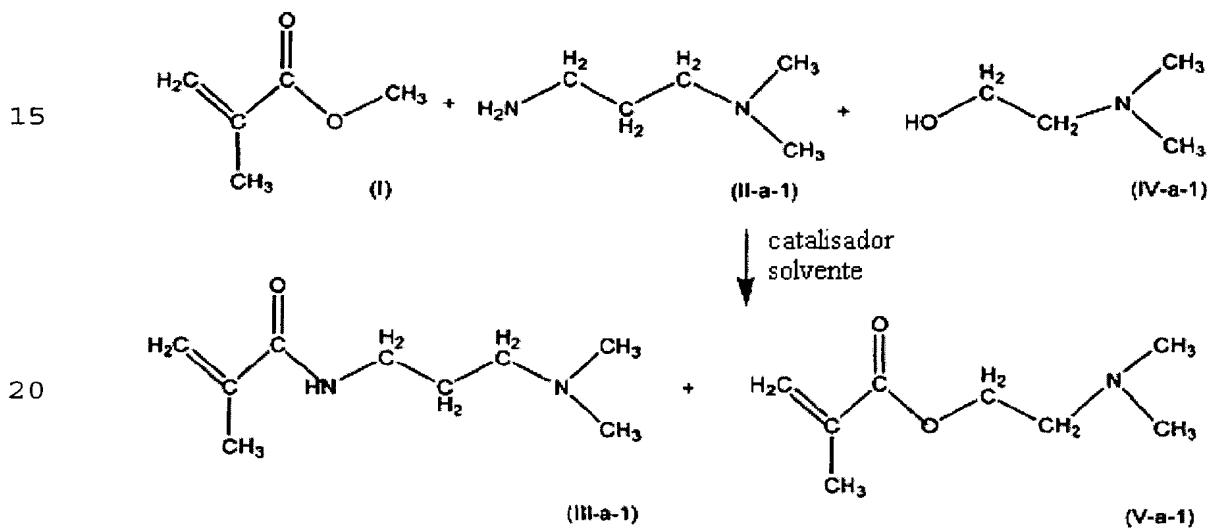
R<sup>4</sup> e R<sup>8</sup> são cada um independentemente alquíleno (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), e R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>9</sup> e R<sup>10</sup> são cada um independentemente alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

16. Método, de acordo com a reivindicação 15,

CARACTERIZADO pelo fato de que R<sup>9</sup> = R<sup>5</sup> e R<sup>10</sup> = R<sup>6</sup>.

17. Método, de acordo com a reivindicação 1,

10 CARACTERIZADO pelo fato de que uma mistura de produtos de um monômero de metacrilamida (III-a-1) e o co-produto de metacrilato é feito de acordo com o Esquema B-2:



Esquema B-2

25 pela reação de um éster de metacrilato (I) com um composto aminofuncional (II-a-1) e um álcool (IV-a-1).

RESUMO

**PROCESSO PARA FAZER UM MONÔMERO DE (MET)ACRILAMIDA**

Um método para fazer um monômero de (met)acrilamida compreende a reação de um éster de (met)acrilato com um 5 composto aminofuncional em um solvente orgânico na presença de um catalisador de transesterificação.