



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 271 960**

⑤1 Int. Cl.:
C07D 233/32 (2006.01)

①2

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **96945721 .7**

⑧6 Fecha de presentación : **13.11.1996**

⑧7 Número de publicación de la solicitud: **0868421**

⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **07.10.1998**

⑤4 Título: **Procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico.**

③0 Prioridad: **16.12.1995 DE 195 47 099**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.04.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.04.2007

⑦3 Titular/es: **Röhm GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

⑦2 Inventor/es: **Knebel, Joachim y**
Merbach, Ralf

⑦4 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

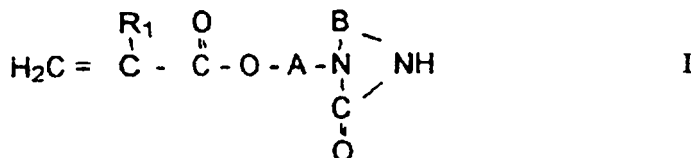
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico.

5 **Campo del invento**

El presente invento se refiere a un nuevo y mejorado procedimiento para la producción de ésteres de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula



en la que R₁ representa hidrógeno o un grupo metilo y A y B significan grupos alquileo sin ramificar o ramificados con 2 a 5 átomos de C.

20 **Estado de la técnica**

Los compuestos de la fórmula I se pueden obtener de acuerdo con el procedimiento descrito en la memoria e patente de los EE.UU. 2.871.223 mediante reacción del cloruro de ácido acrílico o metacrílico con hidroxialquil-imidazolidin-2-onas en presencia de bases nitrogenadas terciarias, resultando conjuntamente unas cantidades estequiométricas de los hidroccloruros de las bases nitrogenadas terciarias.

En los documentos de patentes europeas EP 0619309 y EP 0650962 se describen procedimientos para la preparación de (met)acrilatos de alquil-imidazolidona. Las reacciones se efectúan, en el documento EP 0619309, en presencia de catalizadores que están seleccionados entre los quelatos de calcio con compuestos 1,3-dicarbonílicos. En el documento EP 0650962 se cataliza con un alcoholato de magnesio.

Hamamoto y colaboradores (Chemical Abstracts, volumen 84, n° 20, 17 de Mayo de 1976) describen la síntesis del acrilato y respectivamente metacrilato de 2-(dimetilamino)etilo en presencia de Ca(OH)₂ o CaO.

En el caso del procedimiento conocido a partir del documento de solicitud de patente europea EP 0.236.994 A1 para la preparación de ésteres de ácido acrílico y metacrílico de la fórmula I se hacen reaccionar ésteres de ácido acrílico o metacrílico con 1-(hidroxialquil)-imidazolidin-2-onas en presencia de alcoholatos de titanio o compuestos quelatos de los metales titanio, zirconio, hierro y zinc con compuestos 1,3-dicarbonílicos como catalizadores de transesterificación.

En los documentos EP-A 0.433.135 y EP-A 0.453.638, para la transesterificación de ésteres de los ácidos acrílico y metacrílico con hidroxí alquil imidazolidin-2-ona para formar compuestos de la fórmula I, se reivindican compuestos de óxidos de di-órgano-estaño como catalizadores de transesterificación.

Por regla general, a partir de las tandas, después de haberse terminado la reacción, debe ser separado el catalizador metálico. Esto se realiza ventajosamente, p. ej. en el caso de utilizarse titanatos de tetraalquilo u óxidos de dialquil-estaño, por adición de agua. A partir de los titanatos resultan en tales casos (hidr)óxidos metálicos tales como p. ej. TiO₂, que son separados por ejemplo por filtración o centrifugación. Estos catalizadores de transesterificación hidrolizados ya no pueden ser empleados como tales después de la separación.

Los óxidos de dialquil-estaño se pueden separar de nuevo ciertamente como tales mediante la adición de agua y se pueden emplear de nuevo como catalizadores de transesterificación. Sin embargo, para esto se debe incorporar primeramente una cantidad relativamente grande de agua, que luego se debe de eliminar nuevamente a partir del producto de reacción. La reacción se puede llevar a cabo, de acuerdo con la solicitud de patente alemana P 42 17 124.5, también en presencia de mezclas de compuestos de metales alcalinos/alcalino-térreos, que se emplean esencialmente en forma de óxidos, hidróxidos, carbonatos y/o sales de ácidos carboxílicos. Los compuestos de metales alcalinos/alcalino-térreos, presentes como catalizadores, se pueden separar sin la adición de agua. La cantidad de mezclas de compuestos activos catalíticamente es de 0,01 - 10% en peso, referido a la mezcla de reacción.

A pesar de la velocidad de reacción, ventajosamente alta, que se consigue con catalizadores de metales alcalinos o alcalino-térreos, estos sistemas se estancan después de una conversión de aproximadamente 80% de la hidroxialquil-imidazolidin-2-ona, por lo que el contenido de alcohol restante en la mezcla de reacción es relativamente alto. También, la formación de N-(metacrilóiloxietil)-N'-(metacrilóil)etilen-urea, que es un compuesto metacrílico bifuncional y que por consiguiente actúa reticulando en el caso de polimerizaciones, es muy alta, con aproximadamente 10 % de los compuestos de transesterificación, y necesita mejoría para llegar a unas proporciones más bajas.

El documento de publicación de solicitud de patente alemana DE-OS 3013927 (de BASF) describe una reacción análoga a la polimerización, con aproximadamente 100.000 ppm de hidróxido de calcio como catalizador.

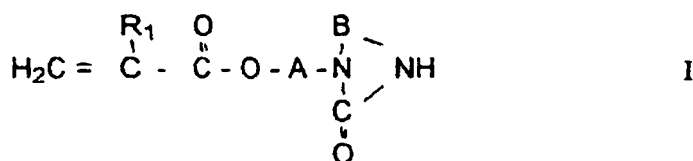
El documento de patente alemana DE-2238208 describe la transesterificación de derivados bactericidas de quinoxalina, mediando catálisis con hidróxido de calcio o hidróxido de bario.

Problema y su solución

El invento se basó en el problema de encontrar un procedimiento catalítico para la preparación de ésteres de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula I mediante alcoholisis de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con hidroxialquilimidazolidin-2-onas, que transcurra con una buena velocidad de reacción también en el sector de la transesterificación final, y en el que el catalizador utilizado pueda ser separado desde la mezcla de reacción sin la adición de agua y eventualmente se pueda emplear de nuevo como tal.

Se encontró por fin que la reacción se puede llevar a cabo de una manera sorprendentemente ventajosa con hidróxido de calcio en una cantidad de menos que 250 ppm, referida a la cantidad total de la tanda de reacción.

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico de la fórmula I



en la que R_1 representa hidrógeno o un grupo metilo y A y B significan grupos alquíleno sin ramificar o ramificados con 2 a 5 átomos de C, por reacción de un éster de ácido acrílico o de un éster de ácido metacrílico de la fórmula II



en la que R_1 tiene el significado arriba indicado y R_2 tiene el significado de un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, con un compuesto heterocíclico de la fórmula III



en la que A y B tienen los significados arriba indicados, el cual está caracterizado porque la reacción de un éster correspondiente a la fórmula II con un compuesto heterocíclico de la fórmula III, para dar un éster de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula I, se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que contiene hidróxido de calcio.

Una ventaja especial del nuevo procedimiento consiste en que se consiguen unos altos grados de conversión y que sin la adición de agua (nosotros empleamos Tonsil) el sistema de catalizador que contiene calcio, el cual está suspendido en grado ampliamente cuantitativo en la mezcla de reacción, se puede separar p. ej. por filtración. Como agente auxiliar para la separación de las porciones disueltas de catalizador se emplea Tonsil® (suministrador Südchemie AG).

Los compuestos de la fórmula I son valiosos comonomeros y se emplean por ejemplo en la preparación de dispersiones de polímeros a base de monómeros vinílicos, que encuentran utilización sobre todo como agentes aglutinantes p. ej. en barnices, o como agentes coadyuvantes para el cuero. Los comonomeros de la fórmula I confieren a los copolímeros una deseada hidrofilia y pueden funcionar como captadores de formaldehído con su grupo imido en resinas endurecibles por calor.

El éxito del procedimiento conforme al invento es sorprendente, puesto que a causa de las bifuncionalidades de I y III, había que contar con su conversión química en reacciones ulteriores, tales como reacciones de adición análogamente a una reacción de adición según Michael con el doble enlace, o en una formación de amidas por reacción del éster de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula I con la agrupación NH de un compuesto de la fórmula III en presencia del catalizador. La reacción conforme al invento de ésteres de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula II con los alcoholes de la fórmula III transcurre de una manera muy selectiva para dar compuestos de la fórmula I.

De acuerdo con el procedimiento conforme al invento se obtienen unos productos del procedimiento de la fórmula I, que se pueden emplear, sin procesos de separación gravosos por el precio y la calidad, inmediatamente p. ej. como una solución en el éster de ácido acrílico y respectivamente metacrílico II, para la utilización como comonómeros, sobre todo en el caso de la preparación de polímeros en dispersión. Los compuestos I se pueden preparar de acuerdo con el presente procedimiento también como productos sólidos, p. ej. mediante concentración por evaporación a partir de la solución.

Realización del invento

Para la preparación de los compuestos I de acuerdo con el procedimiento conforme al invento, se utilizan ésteres de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula II, en los que R_2 significa un radical alquilo con 1 a 4 átomos de carbono. Por ejemplo se han de mencionar para esto acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de etilo, metacrilato de i-propilo, metacrilato de i-butilo, metacrilato de n-butilo y, sobre todo, metacrilato de metilo.

Como sustancias de partida de la fórmula III entran en cuestión aquellos compuestos en los que A o B representa un grupo alquileo ramificado o sin ramificar con 2 a 5 átomos de carbono, p. ej. $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$. El número de miembros de anillo del heterociclo es preferiblemente de 5 y 6. De manera especialmente ventajosa, se utiliza como compuesto III la 1-(2-hidroxietil)imidazolidin-2-ona, que según el documento de patente de los EE.UU US-PS 3.254.075 se puede preparar bien y a escala técnica a partir de aminoetil-etanol-amina y de urea.

Como compuestos de calcio, que se añaden al sistema de reacción como catalizadores y respectivamente como compuestos precursores que forman catalizadores, se han de mencionar los compuestos de calcio bivalentes, tales como por ejemplo hidróxido de calcio y alcoholatos de calcio.

Los compuestos de calcio que forman el catalizador y respectivamente el sistema de catalizador se utilizan convenientemente en unas cantidades catalíticas, por lo general de no más que 250 ppm referidas a la suma de los componentes II y III de la reacción. Una alta selectividad del producto I con $R_1 = CH_3$, A y B = $-(CH_2)_2-$ se consigue p. ej. con 250 ppm de $Ca(OH)_2$, referido a la cantidad total de la tanda en el caso de la transesterificación de metacrilato de metilo con el compuesto III que corresponde a éste.

Ventajosamente, la utilización de los catalizadores se realiza en una fina división p. ej. en forma de polvos y respectivamente de finos cristales.

La reacción de ésteres acrílicos y/o ésteres metacrílicos de la fórmula II con los alcoholes de la fórmula III (alcoholisis) se lleva a cabo a unas temperaturas situadas entre 30 y 180 grados C, sobre todo entre 50 y 130 grados C, en presencia de no más que 250 ppm del compuesto de calcio, calculado sobre el peso de la mezcla de reacción.

Reaccionan formalmente unas cantidades equimolares de los componentes II y III de la reacción para dar los deseados productos finales I. En la práctica, sin embargo, se ha manifestado como conveniente mantener siempre en exceso los ésteres de partida II durante la reacción. Éstos se emplean en unas cantidades de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10, en particular de 3 a 6 moles, por cada mol de III.

Con el fin de evitar pérdidas por polimerización, es conveniente llevar a cabo la reacción y el tratamiento de la mezcla de reacción en presencia de agentes inhibidores de la polimerización, tales como p. ej. fenotiazina, hidroquinona-monometil-éter y en particular oxígeno.

La reacción se puede desarrollar a presión normal, con depresión o con sobrepresión. Puede efectuarse de un modo discontinuo o continuo. Las sustancias de partida II y III se calientan hasta ebullición por ejemplo en común en presencia de compuestos de calcio y en tal caso se destila continuamente el alcohol R_2OH separado, eventualmente en forma de su azeótropo con el éster II. Dependiendo de la temperatura de reacción, del catalizador y respectivamente de la cantidad de catalizador, los periodos de tiempo de reacción están situados en el intervalo de aproximadamente 2 a 10 horas. También es posible llevar a cabo la reacción en presencia de un disolvente inerte, p. ej. tolueno o ciclohexano, lo cual, sin embargo, normalmente es innecesario.

Después de haberse terminado la reacción, el éster monómero II en exceso se puede eliminar total o parcialmente mediante destilación.

El catalizador dispersado se elimina usualmente por filtración, ventajosamente antes de la destilación del éster monómero II que en la mayor parte de los casos está en exceso. Sin embargo la separación puede efectuarse también tan solo después de una eliminación parcial o total del éster monómero II en exceso. El catalizador recuperado en una forma filtrada se puede emplear entonces, eventualmente después de una desecación, nuevamente en otras tandas de alcoholisis.

Un producto de reacción preferido es uno que resulta a partir de metacrilato de metilo y 1-(2-hidroxietil)-imidazolidin-2-ona (hidroxietil-etilen-urea) y que por lo tanto corresponde a la fórmula I con $R_1 = CH_3$, A = $-(CH_2)_2-$ y B = $-(CH_2)_2-$.

Ejemplos**Ejemplo 1**

5 En un matraz de fondo redondo con una capacidad de 2 l, provisto de una agitación mecánica, una introducción de aire, un indicador de la temperatura de la parte inferior (de colas) y una columna de cuerpos de relleno colocada encima ($\varnothing$: 35 mm, altura 55 cm, anillos de Raschig de 8 x 8 mm) así como una cabeza automática de columna con un refrigerante de reflujo y del material destilado, se añaden 1.100 g (11 moles) de metacrilato de metilo, 286 g (2,2 moles) de hidroxietil-etilen-urea y, como agentes inhibidores, 0,35 g del monometil-éter de hidroquinona así como
10 0,09 g de fenotiazina.

Se calienta hasta ebullición y se destila a través de la columna primeramente un azeótropo de metacrilato de metilo y agua, hasta que la temperatura de la parte superior llega a 99°C. La tanda es enfriada en aproximadamente 10°C, se añaden 0,35 g de hidróxido de calcio y la masa de metacrilato de metilo que es equivalente al destilado azeótropo.

15 De nuevo se calienta hasta ebullición y el resultante azeótropo de metacrilato de metilo y metanol se destila con una relación de reflujo de 2 : 1 hasta llegar a una temperatura máxima de la parte superior de 70°C y posteriormente con una relación de reflujo de 10:1 hasta alcanzar una temperatura constante de la parte superior (99°C). La reacción está terminada después de 6 h. La tanda se enfría a 80°C y, por adición de metacrilato de metilo hasta llegar a una masa total de 1.742 g, se ajusta a una solución al 25% del producto en metacrilato de metilo. Se añaden a esto 3,5 g de Tonsil L80FF® (de Südchemie) y se agita posteriormente durante 15 min. A continuación se enfría a la temperatura ambiente y la tanda se clarifica mediante filtración a presión (con el filtro a presión Seitz $\varnothing$ = 14 cm, capa de filtro T 1000 (Seitz) $p < 0,4$ bar). El material filtrado tiene, según un análisis por cromatografía de gases, la siguiente composición:

25	Metacrilato de metilo:	72,5%
	Hidroxietil-etilen-urea:	1,4%
	Metacrilofloxietil-etilen-urea:	23,7%
	N-(metacrilofloxietil)-N'-(metacrilofl)etilen-urea:	1,2%

Ejemplo 2

La realización es como en el Ejemplo 1, pero con supresión de la etapa de deshidratación. Período de tiempo de reacción: 5,3 h. El producto, según un análisis por cromatografía de gases, se compone de la siguiente manera:

35	Metacrilato de metilo:	71,8%
	Hidroxietil-etilen-urea:	1,7%
	Metacrilofloxietil-etilen-urea:	24,0%
40	N-(metacrilofloxietil)-N'-(metacrilofl)etilen-urea:	1,2%
	Índice colorimétrico de platino-cobalto	22
	Índice de ácido	0,05

Ejemplo 3

La realización es como en el Ejemplo 2, pero mediando utilización de 0,55 g de hidróxido de calcio. Período de tiempo de reacción: 5,5 h. El producto, según un análisis por cromatografía de gases, tiene la siguiente composición:

50	Metacrilato de metilo:	70,5%
	Hidroxietil-etilen-urea:	1,0%
	Metacrilofloxietil-etilen-urea:	24,4%
	N-(metacrilofloxietil)-N'-(metacrilofl)etilen-urea:	2,0%

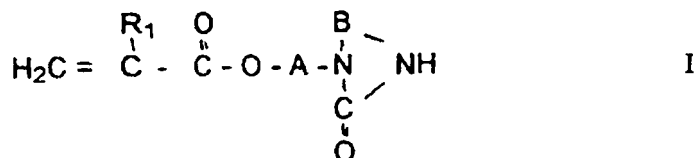
Ejemplo 4

La realización es como en el Ejemplo 2, pero mediando utilización de 0,28 g (200 ppm referidas a la cantidad pesada inicial total) de hidróxido de calcio. Tiempo de reacción: 6,0 h. El producto, según un análisis por cromatografía de gases, tiene la siguiente composición:

60	Metacrilato de metilo:	71,3%
	Hidroxietil-etilen-urea:	1,6%
	Metacrilofloxietil-etilen-urea:	25,1%
65	N-(metacrilofloxietil)-N'-(metacrilofl)etilen-urea:	0,7%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico de la fórmula I



en la que R_1 representa hidrógeno o un grupo metilo y A y B significan grupos alquileo sin ramificar o ramificados con 2 a 5 átomos de C, por reacción de un éster de ácido acrílico o de un éster de ácido metacrílico de la fórmula II



en la que R_1 tiene el significado arriba indicado y R_2 tiene el significado de un radical alquilo con 1 a 4 átomos de C, con un compuesto heterocíclico de la fórmula III



en la que A y B tienen los significados indicados, **caracterizado** porque la transesterificación de II con III para dar un éster de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula I se lleva a cabo en presencia de un catalizador, que contiene hidróxido de calcio.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque la cantidad del sistema de catalizador es de 1 ppm a 250 ppm, referidas a la mezcla de reacción.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado** porque la cantidad del sistema de catalizador es de 10 a 150 ppm, referidas a la mezcla de reacción.

4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque la reacción de los ésteres de ácido acrílico o metacrílico de la fórmula II se lleva a cabo con 1-(2-hidroxietil)-imidazolidin-2-ona (2-(hidroxietil) etilen-urea).

5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque el metacrilato de metilo, como compuesto de la fórmula II, se hace reaccionar con un alcohol de la fórmula III.