



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0922371-1 B1

(22) Data do Depósito: 19/11/2009

(45) Data de Concessão: 09/01/2018



(54) Título: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE BENZOFENONA"

(51) Int.Cl.: C07C 67/08; C07C 69/54

(30) Prioridade Unionista: 15/12/2008 DE 10 2008 054 611.9

(73) Titular(es): EVONIK RÖHM GMBH

(72) Inventor(es): JOACHIM KNEBEL; WOLFGANG KLESSE; CHRISTINE MARIA BREINER;
GEROLD SCHMITT

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE (MET)ACRILATOS DE BENZOFENONA"**.

A invenção refere-se a um processo para a produção de benzofenonas metacriladas e ao seu uso.

5 No estado da técnica é descrito um processo de anidrido do ácido metacrílico para a produção dos ésteres acima mencionados (JP2003261506, Mitsubishi Rayon). Trietilamina é empregada como catalisador. Já que a amina juntamente com o ácido metacrílico resultante da reação forma um sal, ela precisa ser dimensionada de modo equimolar à
10 benzofenona. De modo correspondente são obtidas quantidades equimolares de sal, que precisam ser descartadas como resíduo. O processo, portanto, é pouco econômico.

Outros métodos do estado da técnica são as reações de cloreto do ácido metacrílico com benzofenonas hidróxi funcionais bem como as reações
15 dessas matérias-primas com glicidilmetacrilato. Na manipulação com cloreto do ácido metacrílico é preciso estar atento às propriedades corrosivas e cáusticas. Em contato com água é, além disso, liberado HCl.

Na patente DE 1720603 é descrito um processo para a produção de dispersões aquosas de polímeros facilmente reticuláveis. Aqui ésteres do
20 ácido acrílico e metacrílico são copolimerizados com monômeros ativos com luz, olefinicamente insaturados, eventualmente com uso conjunto de emulsificadores ativos com luz, não-iônicos.

A patente EP 0346788 descreve um processo para a produção de carbamoilbenzofenonas e carbamoilacetofenonas sensíveis à irradiação com
25 pelo menos um grupo final metacrilato ou acrilato. Com isto, isocianatoalquil(met)acrilatos são reagidos com hidroxiacetofenonas ou hidroxibenzofenonas com um catalisador básico. Aqui é preciso trabalhar sob exclusão de umidade. Além disso, só podem ser usados solventes secados, não nucleófilos.

30 Tarefa da presente invenção era prover um processo aperfeiçoado para a produção de ésteres do ácido (met)acrílico de benzofenonas hidróxi funcionais.

A tarefa foi solucionada por um processo para a produção de (met)acrilatos de benzofenona, caracterizado pelo fato de que hidroxibenzo-
fenonas e anidrido do ácido (met)acrílico são reagidos em presença de
quantidades catalíticas de ácido, sendo então o catalisador neutralizado e o
5 monômero bruto purificado a seguir.

A expressão (met)acrilato significa aqui tanto metacrilato como
por exemplo metilmetacrilato, etilmetacrilato etc, quanto acrilato, como por
exemplo metilacrilato, etilacrilato, etc., bem como misturas dos mesmos.

Verificou-se, surpreendentemente, que com o processo de acor-
10 do com a invenção são obtidas elevadas conversões e forte redução da
quantidade de produtos secundários. Verificou-se que o processo de acordo
com a invenção só é carregado com uma pequena carga de sal, o que ocorre
quando o ácido do catalisador é neutralizado durante o processamento. O
ácido metacrílico formado como produto secundário pode ser empregado na
15 polimerização subsequente do monômero de benzofenona como comonô-
mero ou pode ser reciclado para a produção de novo anidrido do ácido me-
tacrílico.

A conversão pode ser feita em presença de ácidos alquil- ou aril-
sulfônicos usuais, de preferência com ácido sulfúrico.

20 4-hidroxibenzofenona e anidrido do ácido (met)acrílico são rea-
gidos de preferência em presença de quantidades catalíticas de ácido sulfú-
rico concentrado.

Anidrido do ácido (met)acrílico é adicionado à hidroxibenzofeno-
na em ligeiro excesso. A reação ocorre sob temperaturas entre 50 até
25 120°C, de preferência a 80°C até 100°C, no decorrer de 4 até 8 horas, de
preferência no decorrer de 5,5 até 6,5 horas.

A neutralização do ácido cataliticamente empregado é feita com
bases aquosas, de preferência com lixívia alcalina ou com solução amonia-
cal.

30 O processamento subsequente do monômero bruto é feito por
adição de água. Desta forma, as impurezas são dissolvidas e podem ser
separadas sem problema. As impurezas solúveis em água da fusão de

[(met)acrilóilóxi]benzofenona são eliminadas de preferência pela adição de água.

5 [(Met)acrilóilóxi]benzofenona é precipitada na mistura reacional pela adição de água em excesso e é isolada na forma sólida mediante filtração.

Os (met)acrilatos de benzofenona preparados com elevada pureza podem ser armazenados em solução com metilmetacrilato, n-butilmetacrilato, i-butilmetacrilato ou estireno e novamente reagidos.

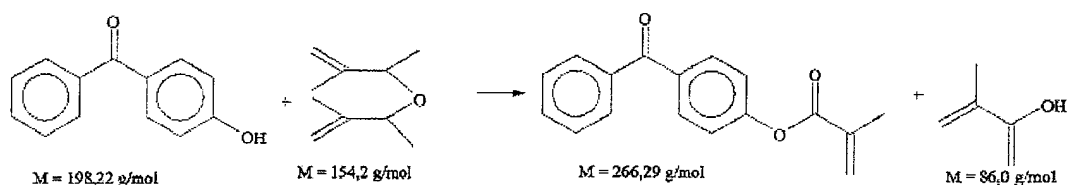
10 (Met)acrilatos de benzofenona podem ser usados para posterior fotorreticulação de polímeros através de luz do dia ou luz-UV bem como foto-iniciadores polímeros.

Os (met)acrilatos de benzofenona podem ser usados, além disso, como comonômeros para reações de polimerização.

15 Os exemplos dados a seguir servem para melhor ilustrar a presente invenção, mas não devem ser considerados restritivos em relação às características aqui descritas.

EXEMPLOS

Exemplo 1:



20 Equipamentos: Balão de quatro bocas com capacidade para 4 litros provido de agitador mecânico, condensador de refluxo, sensor de temperatura Pt100, tubo de entrada de ar, capa de proteção ("**Anschützaufsatz**"), funil gotejador, banho de óleo eletricamente aquecido.

Preparação:

3,5 mols de 4-hidroxibenzofenona, 99,7% : 695,9 g

25 3,85 mols de anidrido do ácido metacrílico (estabilizado com 2000 ppm de 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol): 618,4 g

0,020 mol de ácido sulfúrico concentrado : 1,99 g

1864 mg de monometiléter de hidroquinona

932 mg de 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol

Neutralização do ácido do catalisador com 1,8 g de solução de hidróxido de sódio dissolvida em 10 g de água

5 Esterificação do anidrido do ácido metacrílico em excesso com 22,4 g de metanol

Rendimento teórico: 930,0 g

Execução:

A preparação foi completamente incorporada e então, sob agitação e introdução de ar, aquecida até 90°C. Tempo de reação a 90°C: 6 ho-
10 ras. Foi então resfriado para cerca de 60°C e o hidróxido de sódio dissolvido em água foi adicionado para a neutralização do ácido sulfúrico do catalisador bem como o metanol para a esterificação do anidrido do ácido metacrílico não reagido. A seguir foi agitado durante 1 h a 60°C, e então a preparação foi vertida, sob agitação (agitador de palhetas metálicas, motor-agitador) em
15 fino jato, em 3 litros de água. Foi agitado durante 0,5 h e o precipitado foi separado por sucção com um filtro de frita de vidro, lavado mais duas vezes de cada vez com 2 litros de água; e a seguir submetido a secagem preliminar no filtro de sucção por meio de ar. A seguir, o sólido foi secado com ar.

Rendimento: 924,6 g (99,4% da teoria)

20 Análises: teor de água: 0,08%
monometiléter de hidroquinona: 6 ppm
2,4-dimetil-6-terc-butilfenol: 174 ppm

Cromatografia gasosa:

0,047% de metilmetacrilato
25 0,013% de ácido metacrílico
0,637 % de 4-hidroxibenzofenona
97,56% de 4-(metacrilóilóxi)benzofenona

Índice colorimétrico Pt-Co como solução a 20% em acetona: 150

Exemplo 2:

30 Equipamentos: Balão de quatro bocas com capacidade para 4 litros provido de agitador mecânico, condensador de refluxo, sensor de temperatura Pt100, tubo de entrada de ar, capa de proteção, funil gotejador, banho de

óleo eletricamente aquecido.

Preparação:

- 1,5 mol de 4-hidroxibenzofenona: 303 g
- 1,65 mol de anidrido do ácido metacrílico (estabilizado com 2000
- 5 ppm de 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol): 262 g
- 0,0087 mol de ácido sulfúrico concentrado: 0,84 g
- 798 mg de monometiléter de hidroquinona
- 399 mg de 2,4-dimetil-6-terc.-butilfenol

Execução:

- 10 A preparação foi completamente incorporada e então, sob agitação e introdução de ar, aquecida até 90°C. Tempo de reação a 90°C: 6 horas. Foi então resfriado para cerca de 60°C e o hidróxido de sódio dissolvido em água foi adicionado para a neutralização do ácido sulfúrico do catalisador bem como o metanol para a esterificação do anidrido do ácido metacrílico
- 15 não reagido. A seguir foi agitado durante 1 h a 60°C, e então a preparação foi misturada sob agitação, com 1566 g de metilmetacrilato. A solução obtida foi resfriada sob agitação até temperatura ambiente e filtrada. A solução da 4-(metacrilóilóxi)benzofenona em metilmetacrilato tem a composição abaixo, determinada por cromatografia gasosa:

- 20 56,016% de metilmetacrilato
- 6,954% de ácido metacrílico
- 2,399% de 4-hidroxibenzofenona
- 32,717% de 4-(metacrilóilóxi)benzofenona.

- O teor de água é de 0,27%, o teor de estabilizador 113 ppm de
- 25 2,4-dimetil-6-terc-butilfenol e 4 ppm de monometiléter de hidroquinona. O índice colorimétrico Pt-Co é 169.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de (met)acrilatos de benzofenona, caracterizado pelo fato de que hidroxibenzofenonas e anidrido do ácido (met)acrílico são reagidos em presença de quantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado, de um ácido alquilsulfônico ou arilsulfônico, sendo então o catalisador neutralizado, e subsequentemente o monômero bruto é purificado.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que 4-hidroxibenzofenona e anidrido do ácido (met)acrílico são reagidos em presença de quantidades catalíticas de ácido, que então são neutralizadas com bases aquosas, e subsequentemente as impurezas solúveis da fusão de [(met)acrilóilóxi]benzofenona são dissolvidas por adição de água.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser neutralizado com lixívia alcalina ou com solução amoniacal.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a reação é feita no decorrer de 4-8 horas a 50 até 120°C.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a [(met)acrilóilóxi]benzofenona é precipitada pela adição de água em excesso na mistura reacional e é isolada por filtração em forma sólida.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que, pela adição de um éster do ácido (met)acrílico líquido ou estireno na mistura reacional, a [(met)acrilóilóxi]benzofenona é empregada como solução neste éster.