



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

(11) PI 1011030-5 B1

(22) Data do Depósito: 18/05/2010

(45) Data de Concessão: 10/04/2018



(54) Título: COMPOSIÇÃO INCLUINDO ÓXIDO DE DIALQUIL ESTANHO, SEU USO COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES (MET)ACRÍLICOS E DE (MET)ACRILATO DE DIMETILAMINOETILA, E PROCESSO PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES (MET)ACRÍLICOS.

(51) Int.Cl.: B01J 23/14; C07C 67/03

(30) Prioridade Unionista: 26/05/2009 FR 0953433

(73) Titular(es): ARKEMA FRANCE

(72) Inventor(es): JEAN-MICHEL PAUL; BORIS TONNELIER; FRANCIS AUGUSTIN

**COMPOSIÇÃO INCLUINDO ÓXIDO DE DIALQUIL ESTANHO, SEU USO
COMO CATALISADOR PARA A SÍNTESE DE ÉSTERES (MET)ACRÍLICOS E
DE (MET)ACRILATO DE DIMETILAMINOETILA, E PROCESSO PARA A
SÍNTESE DE ÉSTERES (MET)ACRÍLICOS**

[001] A presente invenção refere-se a uma composição compreendendo um óxido de dialquilestanho que pode ser utilizado como um catalisador de transesterificação para a síntese de ésteres (met) acrílicos. A invenção também se refere a um método para a síntese de ésteres (met) acrílicos por transesterificação na presença da referida composição.

[002] Os derivados orgânicos de estanho, em particular os óxidos de dialquilestanho, tais como óxido de dibutilestanho ($\text{Bu}_2\text{Sn}=\text{O}$, doravante denominado DBTO), são amplamente descritos na literatura como catalisadores de transesterificação para a síntese de ésteres (met)acrílicos.

[003] O DBTO é fornecido na forma de um pó branco que é insolúvel em água e praticamente insolúvel em álcoois, tais como metanol ou etanol, ou aminoálcoois, em solventes de hidrocarbonetos e ésteres (met)acrílicos, tais como acrilato de metila ou acrilato de dimetilaminoetila. Ele dissolve-se lentamente em soluções alcalinas; é dissolvido em ácidos carboxílicos, com os quais forma derivados carboxilados.

[004] O DBTO na forma sólida é amplamente utilizado em processos de transesterificação do tipo em batelada. O seu uso é relativamente simples neste caso, embora, no entanto, tenha de ser manuseado com cuidado devido ao seu estado

pulverulento, que pode resultar em riscos de inalação de um produto que exibe uma toxicidade relacionada à do estanho.

[005] O uso de DBTO na forma sólida prova ser mais difícil no caso de um processo de transesterificação contínuo ou quando é necessária a introdução contínua de DBTO. Soluções existem, por exemplo, para o uso de um sistema para a introdução do pó através de um parafuso sem fim, mas essas soluções são muito difíceis e não eliminam os riscos de inalação de partículas finas de compostos à base de estanho.

[006] A empresa requerente descobriu um meio simples e original para o uso de DBTO na forma de uma solução concentrada. Por esta razão, torna-se fácil a sua introdução contínua na forma de uma solução através de uma bomba simples com todas as vantagens que isso representa em termos de facilidade de processamento e de saúde.

[007] A utilização de derivados orgânicos de estanho, em especial DBTO e seus homólogos, na síntese de ésteres (met) acrílicos é amplamente descrita na literatura.

[008] Pode-se mencionar o pedido de patente JP 56-104851, que descreve o uso de um óxido de estanho, em particular DBTO, como catalisador de transesterificação na síntese de metacrilato de terc-butilaminoetil a partir de metacrilato de metila e terc-butilaminoetanol.

[009] A patente US 3,642,877 descreve o uso de DBTO como catalisador na síntese de metacrilato de dimetilaminoetila por transesterificação entre o metacrilato de metila e N,N-dimetilaminoetanol. O DBTO é utilizado na forma sólida e é introduzido no meio de reação apenas depois de uma destilação azeotrópica da água com o

metacrilato de metila ter sido realizada, a fim de evitar qualquer desativação do DBTO pela água presente nos reagentes.

[010] O pedido de patente JP-A1-3-118,352 descreve um processo para a síntese de ésteres de dialquilaminoalquila de ácido (met)acrílico por transesterificação em um solvente que é inerte à reação, tal como hexano, a uma pressão de 1,5 a 3 atmosferas (151987.5 a 303975 Pascal), na presença de DBTO em pó como catalisador.

[011] Realizou-se uma previsão, no pedido de patente US 2006/0173191, para a introdução do catalisador de transesterificação, tal como DBTO, na forma de várias cargas no reator de reação, sendo o catalisador introduzido na forma sólida, ou como uma mistura de produto da reação bruto retirado do reator, ou então na forma de uma suspensão em metacrilato de metila. Nessas condições, o uso de DBTO em solução homogênea concentrada não é sugerido.

[012] No pedido de patente JP 2001-187763, o ácido (met)acrílico correspondente ao éster (met)acrílico alvo é usado para dissolver um óxido de dialquilestano antes da introdução na forma de solução a partir de um catalisador de transesterificação, o que torna possível evitar qualquer problema de reprecipitação ou de deposição de sólido quando a temperatura de reação diminui.

[013] A patente US 7,078,560 reivindica o uso de derivados orgânicos de estanho na forma de di-estanoxano como catalisadores de transesterificação na síntese de (met)acrilatos de aminoalquila para superar o problema da insolubilidade do DBTO em N,N-dimetilaminoetanol e mais geralmente em aminoálcoois. O diestanoxano é obtido pela

reação de um óxido de estanho orgânico com o seu correspondente haleto de estanho. A título de exemplo, o octabutiltetraclorodiestanoxano é preparado a partir de DBTO e dicloreto de dibutilestanho (Bu_2SnCl_2). Esse diestanoxano pode ser dissolvido em um nível de 10% em peso ou mais de N,N-dimetilaminoetanol. De acordo com esse método, o DBTO, a fim de ser dissolvido em N, N-dimetilaminoetanol, tem de ser convertido antes em outra entidade química, ou seja, um diestanoxano, o que resulta em uma preparação complexa para o catalisador.

[014] A Empresa Requerente encontrou um meio mais simples direcionado à dissolução do óxido de dibutilestanho em teores relativamente concentrados, de modo a gerar soluções catalíticas capazes de serem utilizadas diretamente em reações de transesterificação.

[015] Surpreendentemente, enquanto que o DBTO é insolúvel em álcoois e ésteres, verificou-se que o óxido de dibutilestanho dissolve-se em uma mistura de álcool/éster (es) (met)acrílico(s). Este é o caso, por exemplo, para uma mistura de álcool e de acrilato de (met) metila ou etila, isoladamente ou na presença de éster pesado resultante da reação de transesterificação entre o (met) acrilato de metila ou etila e o álcool.

[016] É, portanto, um objetivo da presente invenção o fornecimento de uma solução concentrada de óxido de dialquilestanho, mais particularmente de DBTO, que é homogêneo e estável ao longo do tempo à temperatura ambiente e que atende aos requisitos de saúde e segurança previstos na legislação para a esfera industrial.

[017] O objetivo da presente invenção também é proporcionar uma composição catalítica compreendendo DBTO ou um homólogo que pode ser utilizado para a síntese de ésteres (met)acrílicos por transesterificação, cuja composição é preparada previamente com compostos puros que podem ser empregados nessa síntese, exibindo uma facilidade de uso em um processo do tipo contínuo ou quando a introdução contínua do catalisador for necessária, e resultando em uma maior seletividade em relação ao DBTO sólido ou homólogo desse.

[018] Uma matéria da presente invenção é uma composição na forma de uma solução que seja estável ao longo do tempo à temperatura ambiente, compreendendo em peso, o total chegando a 100%:

- de 5% a 75% de um óxido de dialquil estanho, sendo a cadeia alquílica linear ou ramificada tendo de 1 a 8 átomos de carbono,

- de 10% a 80% de um álcool R1OH (I), sendo possível R1 ser um radical alquila alifático linear ou ramificado, ou um radical arila, alquilarila ou arilalquila cíclico alifático, compreendendo de 4 a 40 átomos de carbono, ou um radical alquila linear ou ramificado compreendendo pelo menos um heteroátomo e de 3 a 40 átomos de carbono,

- de 10% a 80% de um (met)acrilato (II) de alquila leve, tendo a cadeia alquílica linear ou ramificada de 1 a 4 átomos de carbono,

- de 0 a 80% de um éter (met)acrílico (III), sendo possível R1 ser um radical alquila alifático linear ou ramificado, ou um radical arila, alquilarila ou

arilalquila cíclico alifático, compreendendo de 4 a 40 átomos de carbono, ou um radical alquila linear ou ramificado compreendendo pelo menos um heteroátomo e de 3 a 40 átomos de carbono,

[019] O termo "(met)acrilato" é entendido como sendo derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico.

[020] Poderão ser utilizados, como o óxido de dialquilestanho, óxido de dimetilestanho, óxido de metiletilestanho, óxido dietilestanho, óxido de dipropilestanho, óxido de di(n-butil)estanho ou óxido de dioctilestanho. Utiliza-se, preferivelmente, um óxido de dialquilestanho com uma cadeia alquila linear tendo de 1 a 4 átomos de carbono, mais particularmente de óxido de di (n butil)estanho (DBTO).

[021] Vantajosamente, a composição compreende de 50% a 70% em peso de óxido de dialquilestanho, preferivelmente de 55% a 65%. Dentro dessas faixas de concentração, as soluções obtidas são estáveis à temperatura ambiente, o que significa dizer que elas não dão origem à precipitação de sólidos.

[022] Pode-se mencionar, como álcoois (I) que podem ser utilizados, sem limitação dessa lista, o butanol, 2-etilhexanol, decanol ou aminoálcoois, tais como N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminoetanol ou terc-butilaminoetanol. Preferencialmente, é feito uso de um aminoálcool, tal como N,N-dimetilaminoetanol.

[023] Poderão ser utilizados, como (met) acrilato de alquila leve (II), (met)acrilato de metila, (met)acrilato

de etila ou (met)acrilato de isopropila, de preferência (met)acrilato de metila ou (met)acrilato de etila.

[024] Opcionalmente, a composição compreende um éster (met)acrílico (III), que pode ser preferivelmente escolhido a partir de (met)acrilatos de alquila tendo uma cadeia linear ou ramificada compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono, tal como o (met)acrilato de butila, (met)acrilato de 2-etilhexila ou (met)acrilatos de aminoalquila, tais como acrilato de dimetilaminoetila (DAMEA), acrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dietilaminoetila, acrilato de terc-butilaminoetila ou metacrilato de dimetilaminoetila (DAMEMA). Utiliza-se, preferivelmente, o acrilato de dimetilaminoetila (DAMEA).

[025] Os teores respectivos de álcool, de (met)acrilato de alquila leve e de éster (met)acrílico dependem da natureza dos produtos utilizados para realizar a dissolução do óxido de dialquilestanho. De preferência, a composição de acordo com a invenção compreende em peso, o total chegando a 100%:

- de 50% a 70% de um óxido de dialquil estanho, preferivelmente de DBTO,
- de 10% a 40% de um álcool R_1OH (I),
- de 10% a 40% de um (met)acrilato de alquila (II),
- de 0 a 40% de um éster (met)acrílico (III).

Uma composição que compreende em peso, o total chegando a 100%:

- de 55% a 65% de DBTO,
- de 10% a 20% de um álcool R_1OH (I),
- de 10% a 20% de um (met)acrilato de alquila leve (II),

- de 0 a 20% de um éster (met)acrílico (III).

[026] O álcool (I) é de preferência N, N-dimetilaminoetanol e o éster (met)acrílico (III) é de preferência DAMEA ou DAMEMA.

[027] A composição de acordo com a invenção é obtida por aquecimento, com agitação, a uma temperatura entre 80°C e 130°C e até a dissolução ser alcançada, uma mistura composta de óxido de dialquilestanho, em particular DBTO, de um álcool R₁OH (I), de um (met)acrilato de alquila leve (II) e também, preferencialmente, a fim de acelerar a dissolução, de um éster (met)acrílico (III).

[028] Mais especificamente, a composição de acordo com a invenção é preparada através da introdução de DBTO, ou homólogo desse, em uma ou mais de uma ocasião e com agitação vigorosa, à temperatura ambiente ou em condições de calor, à pressão atmosférica ou sob uma ligeira pressão negativa, na mistura de R₁OH/(met)acrilato de alquila leve, com ou sem éster (met)acrílico, e, em seguida, aquecendo a mistura a uma temperatura entre 80°C e 130°C até que uma solução clara seja obtida. Quando a dissolução foi realizada, o aquecimento pode ser prolongado por algumas horas antes do arrefecimento à temperatura ambiente.

[029] A solução homogênea obtida é armazenada à temperatura ambiente, de preferência com a exclusão da luz, sem dar origem à precipitação de sólidos.

[030] É preferível proteger os derivados (met)acrílicos presentes na composição de acordo com a invenção a partir da polimerização utilizando os inibidores de polimerização, cuja ação possa ser promovida por borbulhamento de ar na

mistura, em particular no ar esgotado compreendendo 8% em volume de O₂.

[031] Poderão ser utilizados, sem limitações implícitas, como inibidores de polimerização, hidroquinona, éter metílico de hidroquinona, 2,6-di (terc-butil)-4-metilfenol (BHT), fenotiazina, 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxila (TEMPO) ou seus derivados, ou para-fenilenodiamina, sozinha ou como uma mistura, em uma proporção de 100 a 5000 ppm, de preferência de 500 a 3000 ppm, para cada inibidor introduzido na mistura.

[032] A composição de acordo com a invenção é vantajosamente utilizada como uma composição catalítica para a síntese de ésteres (met)acrílicos por transesterificação de um (met) acrilato de alquila leve com um álcool.

[033] A escolha dos produtos utilizados para realizar a dissolução do DBTO será preferencialmente ajustada à natureza do éster (met)acrílico, que será sintetizado usando essa solução como catalisador. Em todos os casos, os produtos "puros" estão envolvidos e não as fases retiradas de uma mistura de reação bruta.

[034] Assim, é preferível usar o álcool que será empregado para a transesterificação. Por exemplo, quando uma solução de DBTO para a catalisação da síntese de DAMEA a partir do acrilato de metila (MA) ou de acrilato de etila (EA) e N, N-dimetilaminoetanol for preparada, o uso será feito de N, N-dimetilaminoetanol por meio de álcool R₁OH (I).

[035] Da mesma forma, o uso será preferencialmente feito para (II) e (III), respectivamente, do (met)acrilato

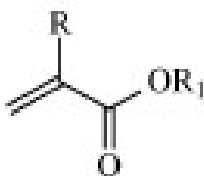
de alquila leve, que será empregado para a síntese do éster (met)acrílico por transesterificação e do éster assim produzido.

[036] No caso anterior, um uso será feito, por (II), de acrilato de metila ou acrilato de etila e, por (III), de acrilato de N, N-dimetilaminoetila (DAMEA).

[037] Assim é que as soluções compreendendo 60% a 70% em peso de DBTO poderiam ser preparadas por aquecimento de DBTO em uma mistura de N,N- dimetilaminoetila, acrilato de metila e acrilato de N, N-dimetilaminoetila, sendo as referidas soluções posteriormente utilizadas diretamente para a fabricação de DAMEA em um processo contínuo.

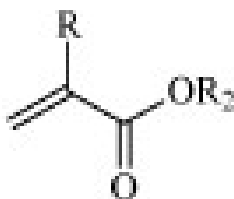
[038] No caso em que a solução de DBTO será utilizada para catalisar a síntese de acrilatos de butila por transesterificação entre EA e butanol, a escolha vai ser feita, respectivamente, para (I), de butanol, para (II), de acrilato de etila e, para (III), de acrilato de butila.

[039] Outra matéria da presente invenção é um processo para a síntese de ésteres (met) acrílicos de fórmula (III):

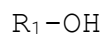


no qual R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila e R₁ é um radical alquila linear ou ramificado, ou um radical arila, alquilarila ou arilalquila alifático, compreendendo de 4 a 40 átomos de carbono, ou um radical alquila linear ou ramificado compreendendo pelo menos um heteroátomo e de 3 a 40 átomos de carbono,

por uma reação de transesterificação de um (met) acrilato de alquila de fórmula (II):



na qual R tem os significados acima referidos e R₂ é uma cadeia alquila linear ou ramificada tendo de 1 a 4 átomos de carbono, com um álcool de fórmula (I):



na qual R₁ possui os significados acima referidos, na presença de um catalisador de transesterificação, caracterizado pelo fato de que o catalisador é uma composição na forma de uma solução que é estável ao longo do tempo à temperatura ambiente, conforme acima descrito.

[040] Preferivelmente, a composição catalítica é baseada em DBTO.

[041] A quantidade de composição catalítica a ser utilizada é calculada a partir do número de moles de DBTO a serem empregados por mol de álcool R₁OH empregado na reação de transesterificação.

[042] A quantidade molar de DBTO está entre 0,001 e 0,02 mol/mol de álcool R₁OH empregados na reação de transesterificação, de preferência entre 0,005 e 0,015 mol/mol de álcool R₁OH.

[043] O processo de acordo com a invenção é utilizado em especial para o preparo de acrilato de dimetilaminoetila (DAMEA), acrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dietilaminoetila, acrilato de terc-butilaminoetila ou

metacrilato de dimetilaminoetila (DAMEMA), preferivelmente DAMEA.

[044] De preferência, o (met)acrilato de alquila leve (II) é acrilato de metila ou acrilato de etila.

[045] O metanol ou etanol é gerado durante a síntese, cujo material é removido na forma de um azeótropo com acrilato de metila ou acrilato de etila (II), respectivamente.

[046] No processo de acordo com a invenção, a escolha é de preferência uma razão molar de (met)acrilato de metila ou etila (II) para o álcool (I) entre 2 e 5, de preferência entre 2 e 4.

[047] A temperatura de reação é geralmente entre 80°C e 130°C e a pressão é geralmente mantida entre 2 kPa e pressão atmosférica. De preferência, a temperatura de reação está entre 90°C e 110°C e a pressão é da ordem de 50 kPa à pressão atmosférica.

[048] A reação geralmente é realizada na presença de pelo menos um inibidor de polimerização. É feito uso, como inibidor de polimerização, de fenotiazina, hidroquinona, éter monometílico de hidroquinona, di(terc-butil)-para-cresol (BHT), para-fenilenodiamina, TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxil), di(terc-butil)catecol ou derivados TEMPO, sozinhos ou como uma mistura, em uma proporção de 100 a 5000 ppm, em relação à carga inicial, de preferência entre 500 e 3000 ppm.

[049] Quando a operação é realizada de forma contínua, os reagentes (I) e (II) opcionalmente compreendendo inibidores de polimerização são introduzidos de forma contínua, como uma mistura ou separadamente, utilizando

bomba(s). A composição catalítica é introduzida separadamente usando uma bomba, à temperatura ambiente ou sob condições de calor a uma temperatura entre a temperatura ambiente e 80°C.

[050] A reação pode ser realizada em um reator mecanicamente agitado ou por circulação forçada. A mistura de reação é aquecida usando uma camisa ou por circulação forçada através de um permutador (trocador) externo. O reator é encimado por uma coluna de destilação equipada com um condensador de topo, com uma cabeça de refluxo e com um receptor de vácuo tendo um recipiente de coleta e aprisionamento.

[051] O processo de acordo com a invenção é particularmente vantajoso, pois não há formação de precipitado sólido capaz de bloquear os tubos durante a reação e os resultados em seletividades melhorou em relação aos obtidos com DBTO sólido.

[052] Os exemplos a seguir ilustram a presente invenção, sem, no entanto, limitar o seu escopo. Os percentuais são expressos como percentuais em peso.

EXEMPLOS

As seguintes abreviações são utilizadas:

MA: acrilato de metila

EA: acrilato de etila

BuA: acrilato de butila

MMA: metacrilato de metila

AOH: N,N-dimetilaminoetanol

DAMEA: acrilato de N,N-dimetilaminoetila

DAMEMA: metacrilato de N,N-dimetilaminoetila

PTZ: fenotiazina

HQME: éter metílico de hidroquinona

BHT: 2,6-di(terc-butil)-4-metilfenol

Exemplo 1

[053] Os seguintes são carregados para um reator de vidro agitado mecanicamente equipado com uma camisa:

- 125 g de N,N-dimetilaminoetanol (AOH)
- 145 g de acrilato de metila (MA)
- 125 g de acrilato de N, N-dimetilaminoetila (DAMEA)
- 600 g de DBTO
- 3 g de PTZ
- 2 g de HQME

[054] A mistura é posteriormente aquecida com agitação por circulação de óleo termostaticamente controlado a 110°C na camisa.

[055] Após 1 h 30 min, o meio é completamente claro e homogêneo. A solução é deixada em agitação por mais 30 min e depois é arrefecida. A solução é armazenada à temperatura ambiente, com a exclusão de luz antes do uso como catalisador. Não há precipitação de sólidos. Esta solução poderia ser utilizada por várias semanas sem observar um fenômeno de desativação.

Exemplo 2

[056] A solução é preparada nas mesmas condições que as do exemplo 1, cuja solução compreende:

- 125 g de N,N-dimetilaminoetanol (AOH)
- 145 g de metacrilato de metila (MMA)
- 125 g de metacrilato de N, N-dimetilaminoetila (DAMEMA)
- 600 g de DBTO

- 3 g de PTZ
- 2 g de HQME

Exemplo 3

[057] A solução é preparada nas mesmas condições que as do exemplo 1, cuja solução compreende:

- 125 g de n-butanol
- 145 g de acrilato de etila (EA)
- 125 g de acrilato de butila (BUA)
- 600 g de DBTO
- 3 g de PTZ
- 2 g de HQME

Exemplo 4

[058] O exemplo 1 é repetido com:

- 125 g de N,N-dimetilaminoetanol (AOH)
- 125 g de acrilato de metila (MA)
- 280 g de DBTO
- 1,6 g de PTZ
- 1,1 g de HQME

[059] A mistura é aquecida a 100°C por 4 h até que uma solução clara seja obtida. A solução é deixada em agitação por mais 30 min e depois é arrefecida. A solução é armazenada à temperatura ambiente, com a exclusão de luz.

Exemplo 5: Síntese de DAMEA a partir do MA

[060] A solução catalítica do exemplo 1 é usada para preparar DAMEA por transesterificação entre MA e AOH.

[061] A reação é realizada em um reator de vidro agitado aquecido por circulação de óleo controlado termostaticamente com uma camisa e encimada por uma coluna de destilação equipada com um condensador, cabeça de

refluxo, receptor de vácuo, recipiente de coleta e aprisionamento.

[062] O reator é carregado com MA (432,7 g), AOH (279,9 g), inibidores de polimerização (PTZ 4000 ppm, BHT 2000 ppm) e da solução catalítica preparada no exemplo 1 (13,05 g, ou seja, 0,01 mol de DBTO/mol de AOH empregados para a reação).

Razão molar de MA/AOH : 1,6/1

[063] O metanol formado é destilado na forma de um azeótropo de MA/metanol assim que formado, de modo a deslocar o equilíbrio da reação.

[064] A reação é realizada através do ajuste da pressão de modo a não ultrapassar 110°C no reator.

[065] O produto bruto é posteriormente destilado sob uma pressão de 13 kPa até 8 kPa.

[066] Quatro operações sucessivas são realizadas através do carregamento de MA e AOH para resíduo de destilação compreendendo os inibidores e o catalisador.

	OP n ° 1	OP n ° 2	OP n ° 3	OP n ° 4
Conversão de AOH, %	84,5	90	88,2	86,6
Tempo de reação, h	3	3,5	4	4

Exemplo 6: Síntese de BuA a partir do EA

[067] O aparelho descrito no exemplo 5 é utilizado.

[068] O reator é carregado com EA (494,2 g), butanol (228,6 g), inibidores (PTZ 4000 ppm, BHT 2000 ppm) e a solução catalítica preparada no exemplo 3 (12,8 g, ou seja, 0,01 mol de DBTO/mol de butanol empregado para a reação).

Razão molar de EA/butanol: 1.6/1

[069] O etanol formado é destilado na forma de um azeótropo de EA/metanol assim que formado, de modo a deslocar o equilíbrio da reação.

[070] A reação é realizada através do ajuste da pressão de modo a não ultrapassar 110°C no reator.

[071] O produto bruto é posteriormente destilado sob uma pressão de 13 kPa até 8 kPa.

Tempo de reação: 4 h 30 min

Conversão do butanol: 99,3%

Seletividade para BuA: 99,5%

Exemplo 7: Síntese de DAMEMA a partir do MMA

[072] O aparelho descrito no exemplo 5 é utilizado.

[073] O reator é carregado com MMA (581,2 g), AOH (258,6 g), inibidores (PTZ 4000 ppm, BHT 2000 ppm) e a solução catalítica preparada no exemplo 2 (12,1 g, ou seja, 0,01 mol de DBTO/mol de AOH).

Razão molar de MMA/AOH : 1,6/1

[074] O metanol formado é destilado na forma de um azeótropo de MMA/metanol assim que formado, de modo a deslocar o equilíbrio da reação.

[075] A reação é realizada através do ajuste da pressão de modo a não ultrapassar 110°C no reator.

[076] O produto bruto é posteriormente destilado sob uma pressão de 13 kPa até 8 kPa.

Tempo de reação: 5 h 30 min

Conversão de AOH: 99,7%

Seletividade para DAMEMA: 95,5%

Exemplo 8: síntese contínua de DAMEA a partir do MA

[077] O aparelho é semelhante ao utilizado para os testes 5 a 7.

[078] A mistura de reagentes (MA, AOH, inibidores) é introduzida continuamente no reator através de uma bomba a uma taxa de fluxo de 156,7 g/h.

[079] A solução catalítica do exemplo 1 é introduzida através de uma bomba a uma taxa de fluxo de 3,1 g/h.

[080] O metanol formado é destilado na forma de um azeótropo de MA/metanol assim que formado, de modo a deslocar o equilíbrio da reação.

Razão molar de MA/AOH : 1,4/1

Catalisador: 0,01 mol de DBTO/mol de AOH

Tempo de passagem no reator: 6 h

Inibidores: PTZ 3000 ppm/BHT 1000 ppm

T °: 95°C

Duração do teste: 72 h

[081] O produto de reação bruto é posteriormente destilado. O resíduo que compreende o catalisador é reciclado continuamente no teste seguinte.

[082] As frações de destilação leves são reciclados no teste a seguir, com uma contribuição de MA e AOH frescos.

[083] 90% do resíduo compreendendo o catalisador é reciclado com uma quantidade suplementar de solução de catalisador fresco.

[084] Três testes foram realizados nas seguintes condições:

	Teste 1	Teste 2	Teste 3
Duração do teste, h	72	47	24
Conversão de AOH, %	68,6	70,2	72,5
Composição do produto bruto na saída do reator, %			
MeOH	0,3	0,3	0,2
MA	13,7	12,0	11,2
AOH	18,2	15,1	14,3
DAMEA	60,8	60,5	60,2

Exemplo 9 (comparativo)

[085] A síntese do exemplo 5 é reproduzida usando DBTO sólido. A razão molar de DBTO/AOH é igual a 0,01 em ambos os exemplos.

	Exemplo 9 DBTO sólido 7,7 g por 279,9 g de AOH	Exemplo 5 (OP n ° 1) DBTO como 60% de solução 12,8 g de solução, ou seja, 7,7 g de DBTO por 279,9 g de AOH
Tempo de reação, h	4	3
Conversão de AOH, %	83,2	84,5
DAMEA seletividade, %	92,7	94,9

Reivindicações

1. Composição na forma de uma solução que seja estável à temperatura ambiente sem dar origem à precipitação de sólidos, **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender em peso, o total chegando a 100%:

- de 5% a 75% de um óxido de dialquilestanho, tendo a cadeia alquílica linear ou ramificada de 1 a 8 átomos de carbono,

- de 10% a 80% de um álcool R_1OH (I), em que o álcool (I) é butanol, 2 etilhexanol, decanol ou um aminoálcool, tal como N,N-dimetilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, N,N-dietilaminoetanol ou terc-butilaminoetanol,

- de 10% a 80% de um (met)acrilato de alquila leve (II), em que o (met)acrilato de alquila leve (II) é (met)acrilato de metila ou (met)acrilato de etila,

- de 0 a 80% de um éter (met)acrílico (III), em que o éter (met)acrílico (III) é um (met)acrilato de alquila tendo uma cadeia linear ou ramificada compreendendo de 4 a 8 átomos de carbono, tal como (met)acrilato de butila, (met)acrilato de 2-etilhexila ou um (met)acrilato de aminoalquila, tal como acrilato de dimetilaminoetila (DAMEA), acrilato de dimetilaminopropila, acrilato de dietilaminoetila, acrilato de terc-butilaminoetila ou metacrilato de dimetilaminoetila (DAMEMA).

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender:

- de 50% a 70% de um óxido de dialquilestanho,
- de 10% a 40% de um álcool R_1OH (I),
- de 10% a 40% de um (met)acrilato de alquila (II) leve,

- de 0 a 40% de um éster (met)acrílico (III).

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o óxido de dialquilestanho é óxido de dibutilestanho (DBTO).

4. Uso da composição como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser como catalisador de transesterificação para a síntese de ésteres (met)acrílicos por transesterificação de um (met)acrilato de alquila leve com um álcool.

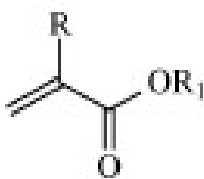
5. Uso, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os compostos (I) e (II) presentes na composição são, respectivamente, o álcool e o (met) acrilato de alquila leve empregados na reação de transesterificação e o composto (III) é o éster (met)acrílico produzido por essa reação.

6. Uso de uma composição compreendendo em peso, o total chegando a 100%:

- de 55% a 65% de DBTO,
- de 10% a 20% de N,N-dimetilaminoetanol,
- de 10% a 20% de (met) acrilato de metila ou (met)acrilato de etila,
- de 0 a 20% de (met) acrilato de dimetilaminoetila,

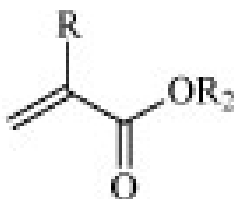
CARACTERIZADO por ser como catalisador de transesterificação para a síntese de (met)acrilato de dimetilaminoetila a partir de N,N-dimetilaminoetanol e (met)acrilato de metila ou (met)acrilato de etila.

7. Processo para a síntese de ésteres (met)acrílicos de fórmula (III):



no qual R é um átomo de hidrogênio ou um grupo metila e R₁ é um radical alquila linear ou ramificado, ou um radical arila, alquilarila ou arilalquila alifático, compreendendo de 4 a 40 átomos de carbono, ou um radical alquila linear ou ramificado compreendendo pelo menos um heteroátomo e de 3 a 40 átomos de carbono,

por uma reação de transesterificação de um (met) acrilato de alquila de fórmula (II):



na qual R tem os significados acima referidos e R₂ é uma cadeia alquila linear ou ramificada tendo de 1 a 4 átomos de carbono,

com um álcool de fórmula (I):



na qual R₁ possui os significados acima referidos,

na presença de um catalisador de transesterificação, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador é uma composição na forma de uma solução que é estável ao longo do tempo à temperatura ambiente, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 3.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que os compostos (I) e (II) presentes na composição são, respectivamente, o álcool e o (met) acrilato de alquila leve empregados na reação de

transesterificação e o composto (III) é o éster (met)acrílico produzido por essa reação.