



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 693**

51 Int. Cl.:  
**C07C 213/06** (2006.01)  
**C07C 219/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07866549 .4**  
96 Fecha de presentación : **30.11.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2099739**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.09.2009**

54 Título: **Método para la síntesis de ésteres de (met)acrilatos catalizados por un titanato de poliol.**

30 Prioridad: **05.12.2006 FR 06 55306**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**12.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**12.04.2011**

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es: **Paul, Jean-Michel**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 356 693 T3**

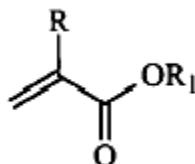
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar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

## DESCRIPCIÓN

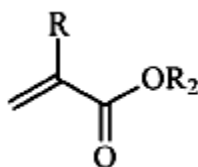
Método para la síntesis de ésteres de (met)acrilatos catalizados por un titanato de poliol

La presente invención se relaciona con un método para la síntesis de ésteres (met)acrílicos mediante transesterificación utilizando un catalizador a base de titanato de poliol.

- 5 Un método comúnmente utilizado para producir ésteres (met)acrílicos es la transesterificación. Se sabe, por ejemplo de acuerdo con los documentos GB 960 005, EP 298 867, EP 619 309 o EP 960 877, cómo preparar los ésteres (met)acrílicos de fórmula (I):



- 10 en los que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>1</sub> puede ser un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical alifático cíclico, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que puede contener heteroátomos, de acuerdo con un método de transesterificación al hacer reaccionar un metacrilato de alquilo de fórmula (II):



en el que R tiene el significado mencionado anteriormente y R<sub>2</sub> puede ser un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, con un alcohol de fórmula (III):

- 15 R<sub>1</sub>-OH

en el que R<sub>1</sub> tiene el significado mencionado anteriormente.

Durante la síntesis se genera alcohol ligero R<sub>2</sub>-OH, que se separa como un azeótropo con el (met)acrilato de alquilo ligero (II).

- 20 La síntesis de ésteres (met)acrílicos mediante transesterificación se realiza generalmente en la presencia de un catalizador. La elección de un catalizador depende de diferentes criterios, que incluye la naturaleza del (met)acrilato de alquilo (II) introducido, pero también de la naturaleza del alcohol (III) utilizado para preparar el éster

(met)acrílico. Además de los criterios de eficiencia y de selectividad, otros factores pueden intervenir, como la disponibilidad comercial, el precio o la toxicidad del catalizador.

- 25 Como ejemplos de catalizadores descritos en la literatura para catalizar la preparación de ésteres (met)acrílicos mediante transesterificación, se incluyen:

- Catalizadores ácidos, tales como el ácido metano sulfónico o ácido paratolueno sulfónico: Estos catalizadores tienen la desventaja de ser selectivos y corrosivos.

- Catalizadores básicos, tales como las sales alcalinas o alcalinotérreas: estos catalizadores son activos pero son apenas selectivos.

- 30 - Los quelatos de titanio, zirconio, hierro, zinc, o calcio con los compuestos 1,3-dicarbonilo como las acetilcetonas de Ti, Zr, Fr, Zn o Ca: estos compuestos son activos y selectivos, pero se generan a partir de la acetilcetona y son sensibles en la presencia de dioles 1,2 o 1,3. Además, pierden rápidamente su actividad y de hecho no son reciclables.

- 35 - Los derivados de estaño, tales como los dialquilóxidos de estaño, los dialquildialcóxidos de estaño y los dialquildiésteres de estaño, en particular el di-n-butilóxido de estaño (DBTO y sus homólogos), son generalmente

activos y selectivos. Sin embargo, con estos catalizadores surge el problema de su eliminación en los residuos debido a la toxicidad del estaño.

- 5
- Los alcoholatos de titanio, como los titanatos de tetraalquilo (etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo,...), o todavía el titanato de dimetilaminoetilo o el fenolato de titanio: son los catalizadores generalmente activos y selectivos, pero sensibles al agua.
  - Las enzimas cuya utilización se describe en la patente JP 04 079889.

Los alcoholatos de titanio han demostrado ser catalizadores activos y selectivos y su utilización se recomienda en particular en los métodos de síntesis de (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo.

- 10
- Se puede citar la patente europea EP 298 867 que describe la preparación de acrilato de N,N-dimetilaminoetilo (DMAEA) en la presencia de titanato de tetraetilo de acuerdo con un método de transesterificación al hacer reaccionar de el acrilato de etilo en el dimetilaminoetanol.

- 15
- En la patente EP 960 877, los (met)acrilatos de dialquilaminoalquilo se obtienen en la presencia de un catalizador de transesterificación escogido entre los titanatos de tetrabutilo, de tetraetilo y de tetra(2-etilhexilo) a partir de (met)acrilato de metilo o de etilo con un aminoalcohol. Para obtener un producto de alta pureza, es sin embargo necesario proceder en primer lugar con un pulimiento y despuntado, es decir una eliminación del catalizador y de los productos pesados, seguido de un pulimiento y despuntado y de una corrección de la mezcla de crudo de la reacción final.

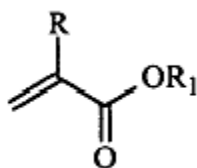
- 20
- Cuando se trata de producir un (met)acrilato de dialquilaminoalquilo, como el DMAEA, mediante transesterificación a partir de (met)acrilato de metilo, es casi imposible utilizar un alcóxido de titanio tal como el titanato de tetraetilo, ya que la aparición progresiva de un precipitado blanco, totalmente insoluble en el medio de reacción, resulta ser titanato de tetrametilo. En efecto, en la presencia de metanol generado durante la transesterificación, hay un intercambio de ligandos con el titanato utilizado y la formación de titanatos de metilo en el que el titanato de tetrametilo, insoluble, es la culminación. Aparte del fenómeno de desactivación del catalizador, y por lo tanto la desaceleración de la cinética de la reacción, se produce un ensuciamiento en el reactor y sus anexos, que no es aceptable a escala industrial.

- 25
- En el artículo POLYMER, vol 39, n°24, (1998), páginas 6109-6114, Deleuze H. et Al describe la transesterificación de acrilato de metilo mediante el 2-etil hexanol en la presencia de un catalizador de soporte que está presente en forma de perlas de polímero en las que se injertan las funciones de los titanatos, con el fin de poder separar fácilmente el catalizador del medio de reacción para filtración.

- 30
- El artículo de Lewis N. et Al en SYNLETT, N°Spec.ISS, 1999, páginas 957-959, describe la transesterificación de metacrilato de metilo mediante el bromoundecanol en la presencia de un catalizador que consiste en un injerto de titanato sobre un soporte de poliestireno, fácilmente separable del medio de reacción mediante simple filtración.

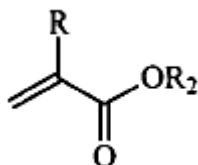
- 35
- Ahora se ha encontrado una familia de catalizadores a base de titanio y de poliol, para catalizar la síntesis de ésteres (met)acrílicos mediante transesterificación, en particular, a partir de (met)acrilato de metilo, sin observar el fenómeno de desactivación del catalizador ni el de ensuciamiento del reactor. Estos catalizadores, además de ser muy activos y selectivos, tienen la ventaja de no dejar un precipitado sólido durante la reacción a diferencia de los titanatos de alquilo anteriores que generan titanato de metilo insoluble en la presencia de metanol. La reacción de intercambio de ligandos con alcohol ligero generada durante la reacción, tal como por ejemplo el metanol, o con el alcohol implementada para la reacción no conduce a las especies insolubles en el medio de reacción. Se evitan los problemas relacionados con las impurezas generadas por la transesterificación del catalizador, y se simplifica la purificación del éster (met)acrílico. Para la relación de catalizadores clásicos a base de estaño, los titanatos de polioles tienen la ventaja de no ser tóxicos, lo que facilita la destrucción de los residuos finales de destilación mediante incineración.

- 40
- La presente invención proporciona por lo tanto un método para la síntesis de ésteres (met)acrílicos de fórmula (I):



- 45
- en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>1</sub> es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical alifático cíclico, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que contiene de 5 a 40 átomos de carbono, o un radical alquilo lineal o

ramificado que contiene por lo menos un heteroátomo y de 3 a 40 átomos de carbono, al hacer reaccionar un (met) acrilato de alquilo de fórmula (II):



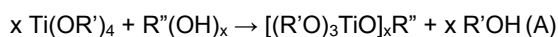
en el que R tiene el significado mencionado anteriormente y R<sub>2</sub> es un grupo metilo, con un alcohol de fórmula (III):

5 R<sub>1</sub>-OH

en el que R<sub>1</sub> tiene el significado mencionado anteriormente, en la presencia de un catalizador de transesterificación y de por lo menos un inhibidor de polimerización, caracterizado porque el catalizador es un titanato de poliol de fórmula (IV) [(R'O)<sub>3</sub>TiO]<sub>x</sub>R'' en el que R' es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que puede contener heteroátomos o R' es un radical fenilo, R'' es un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y que puede comprender átomos de oxígeno y/o anillos alifáticos o aromáticos, que provienen de un poliol R''(OH)<sub>x</sub> que contiene x funciones de alcohol y x es un entero que varía de 2 a 6.

10

Los titanatos de poliol de fórmula (IV) se pueden preparar mediante reacción de un alcóxido de titanio Ti(OR')<sub>4</sub> con un poliol R''(OH)<sub>x</sub>, x representa el número de funciones alcohol del poliol, de acuerdo con la reacción (A):

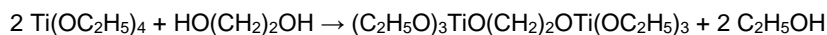


15

La reacción se efectúa preferiblemente en un medio disolvente, el intercambio de ligandos se lleva a cabo mediante la eliminación de un alcohol ligero R'OH generado por destilación, posiblemente como un azeótropo con el disolvente. El intercambio de ligandos pueden generar durante la reacción otras formas de formas de titanatos de poliol como subproductos.

20

La formación de un titanato de etilenglicol, llamado Gly-Ti, a partir de titanato de tetraetilo y de etilenglicol de acuerdo con la reacción



Se ha descrito por Seebach en el artículo Helvetica Chimica Acta, Vol 65, Fasc.4 (1982)-Nr.110 páginas 1197-1201.

Utilizando el Gly-Ti como catalizador, Seebach pudo preparar ésteres metílicos no acrílicos a partir de ésteres no acrílicos y de metanol, sin generación de titanato de tetrametilo insoluble.

25

Disolventes utilizables de ejemplo para la reacción (A), se pueden citar sin limitación el ciclohexano, el tolueno, el heptano, el hexano.

La reacción (A) se lleva a cabo a l temperatura de ebullición del alcohol R'OH o del disolvente azeótropo/R'OH en la presión de servicio.

La reacción se puede llevar a cabo a presión atmosférica o bajo vacío.

30

Después de la eliminación del disolvente, el compuesto formado se utiliza catalizador.

En la fórmula (IV), el radical R' es un de ejemplo, el radical etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, dimetilaminoetilo o fenilo, o mezclas de los mismos.

35

Como titanatos Ti(OR')<sub>4</sub> salientes, se pueden utilizar a título de ejemplo los titanatos de tetraalquilo tales como el titanato de tetraetilo, el titanato de tetrapropilo, el titanato de tetraisopropilo, el titanato de tetrabutilo, el titanato de tetraisobutilo, el titanato de tetra2-etilhexilo, o todavía el titanato de dimetilaminoetilo o el fenolato de titanio, o mezclas de los mismos.

Los polioles R''(OH)<sub>x</sub> utilizables para preparar los titanatos de poliol están en función de x de 2 a 6, preferiblemente se eligen de dioles o de trioles.

Como ejemplos de polioles, se puede citar: etilenglicol, el propilenglicol, 1,3-butanodiol, el 1,4- butanodiol, 1,6-hexanodiol, el néopentilglicol, dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol, el glicerol, el dipropilenglicol, el tripropilenglicol, el ciclohexano dimetanol, el bisfenol-A, el trimetilolpropano, el pentaeritritol, el di-trimetilolpropano, el dipentaeritritol.

- 5 Preferiblemente, se utiliza los dioles para los cuales el radical R" es un grupo alquileo lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbonos que puede comprender átomos de oxígeno, tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol.

- 10 La relación molar entre el titanato  $Ti(OR')_4$  y el poliol  $R''(OH)_x$  de acuerdo con la reacción (A) es igual al número de funciones alcohol del poliol. Preferiblemente, se utiliza una relación molar ligeramente mayor para un diol, preferiblemente que incluye entre 2,2 y 2 para un diol, y ligeramente menor para los polioles con más de dos funciones de alcohol, o por ejemplo una relación molar que incluye entre 2,8 y 3 para un triol, o que incluye entre 3,8 y 4 para un poliol con cuatro funciones alcohol.

Los titanatos de poliol de fórmula (IV) pueden estar en forma líquida o sólida. Se pueden preferir los titanatos de poliol líquidos.

- 15 Los titanatos de poliol de fórmula (IV) son especialmente adecuados para la síntesis de los compuestos de fórmula (I) en los que  $R_1$  es un radical dialquilaminoalquilo que proviene de un aminoalcohol de fórmula  $(R_3)(R_4)N-A-OH$  en el que  $R_3$  y  $R_4$ , idénticos o diferentes, son un radical alquilo que contiene 1 a 5 átomos de carbono, y A es un radical alquileo lineal o ramificado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono.

- 20 El método de acuerdo con la invención se utiliza particularmente para preparar acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), acrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de terciobutilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA).

Preferiblemente, el (met)acrilato de alquilo ligero (II) es acrilato de metilo.

Durante la síntesis se genera a partir del metanol, que se separa como un azeótropo con el (met) acrilato de metilo (II).

- 25 En el método de acuerdo con la invención, el catalizador se utiliza en una proporción de 0,001 a 0,02 mol, preferiblemente de 0,005 a 0,01 mol por mol de alcohol (III).

Se elige preferiblemente una relación molar (met)acrilato de metilo (II) en alcohol (III) que incluye entre 2 y 5, preferiblemente entre 2 y 4.

- 30 La temperatura de reacción está generalmente comprendida entre 80 y 110° C y la presión se mantiene generalmente entre 0,025 bar y la presión atmosférica. Preferiblemente, la temperatura de reacción está comprendida entre 90 y 110° C y la presión es del orden de 0,5 bar a la presión atmosférica.

- 35 Como inhibidor de polimerización, se utiliza la fenotiazina, la hidroquinona, el éter monometílico de hidroquinona, el diterbutil para-cresol (BHT), la parafenil diamina, el TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi), el di-terciobutilcatecol, o los derivados de TEMPO, solo o en combinación, en razón de 100 a 5000 ppm por comparación con la carga inicial, preferiblemente entre 500 y 3000 ppm.

- 40 El método de acuerdo con la invención es particularmente ventajoso ya que no hay formación de titanato de tetrametilo insoluble en la mezcla de reacción. Los rendimientos del método de acuerdo con la invención en relación con el alcohol (III) son altos y suelen ser mayores del 95 %. Los residuos finales de destilación que contienen el catalizador que no presentan el carácter tóxico de los catalizadores a base de estaño, se pueden incinerar sin dificultad.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención pero sin limitar el alcance. Los porcentajes se expresan en porcentajes en peso.

#### **Ejemplo 1: Preparación de un catalizador TIPOL1**

- 45 En un reactor agitado, climatizado con termostato de circulación de petróleo en una chaqueta doble, rematada con una columna de destilación llena de Multiknit, con condensador con solución salina en la parte superior de la columna, con reflujo en la parte superior, con separador de vacío, seccionamientos y trampas, se cargan:

- 200 g de una mezcla formada de 80 % de titanato de tetraetilo y 20 % de titanato de tetraisopropilo (comercializada bajo el nombre VERTEC AC 560 de JOHNSON MATTHEY)
- 24,8 g de etilenglicol
- 300 g de ciclohexano

5 La mezcla de reacción se calienta a reflujo a presión atmosférica durante 3 h. Los alcoholes ligeros, etanol e isopropanol, liberados durante el intercambio de ligandos se eliminan por destilación bajo la forma de azeótropos con el ciclohexano.

El residuo del ciclohexano luego se destila. Se obtiene al final 195 g de producto bruto que está presente bajo la forma de un líquido ligeramente viscoso de color naranja (TIPOL1).

#### 10 **Ejemplo 2: síntesis de acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA)**

En el reactor descrito en el ejemplo 1, se carga:

- 595 g de acrilato de metilo (AM)
- 173,5 g de N,N dimetilaminoetanol
- 1,5 g (2000 ppm en relación a la carga) de fenotiazina
- 15 - 0,75 g (1000 ppm en relación a la carga) de BHT (diterbutil para cresol).

A lo largo de la síntesis, se agregan burbujas de aire a la mezcla de reacción.

El agua presente en la carga, proveniente del alcohol, se elimina mediante destilación a presión atmosférica bajo forma de un azeótropo AM/agua. Después de la fase de secado precedente, se introduce un complemento de acrilato de metilo que corresponde a la fracción de masa seca. Luego se agrega 6,85 g (0,008 mol) de TIPOL1.

20 La reacción se lleva a cabo a presión atmosférica con una temperatura en el medio de reacción comprendida entre 85 y 95° C. El metanol que se forma durante la reacción se elimina en la medida que se genera bajo forma de un azeótropo AM/metanol a una temperatura de parte superior de columna comprendida entre 61,9 y 63,5° C. El índice de conversión se sigue por análisis cromatográfico del azeótropo. El índice de conversión llega a 97,8 % después de 270 min de reacción

25 El producto bruto obtenido en esta etapa de la síntesis es perfectamente claro. No se detecta la presencia de sólidos. El rendimiento y la selectividad de la operación son respectivamente de 96,6 y 98,7 %.

#### **Ejemplo 3 (comparativo):**

El ejemplo 2 se realiza bajo condiciones de igualdad, con el titanato de tetraetilo como catalizador (4,1g).

30 Después de 10 h de reacción, el índice de conversión del N,N dimetilaminoetanol es de 70 % y se observa un depósito sólido en el reactor que resulta ser un depósito de titanato de metilo insoluble.

#### **Ejemplo 4 (comparativo):**

El ejemplo 2 se realiza bajo condiciones de igualdad, con el titanato de tetraisopropilo como catalizador (4,5g).

35 Después de 5 h de reacción a una temperatura comprendida entre 84 y 88° C, el índice de conversión el N,N dimetilaminoetanol es de 92 %. Como en el ejemplo 3, se observa un depósito en la reacción del producto bruto que resulta ser del titanato de metilo insoluble.

#### **Ejemplo 5:**

Dos titanatos de polioliol, llamados TIPOL2 y TIPOL3 se preparan las condiciones del ejemplo 1 a partir de titanato de isopropilo y respectivamente de etilenglicol y de propilenglicol con una relación molar titanato de isopropilo/ diol = 2/1.

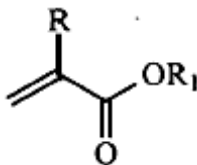
Estos dos titanatos de poliol se utilizan luego como catalizadores de la síntesis de DMAEA de acuerdo con el protocolo aplicado al ejemplo 2.

Los productos brutos de reacción obtenidos con estos catalizadores son perfectamente claros y líquidos.

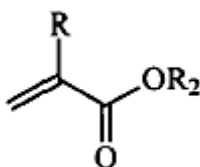
Los índices de conversión y selectividad son idénticos con TIPOL2 o TIPOL3 y respectivamente de 98% y 96%.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para la síntesis de ésteres (met)acrílicos de fórmula (I):



5 en el que R es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R<sub>1</sub> es un radical alquilo lineal o ramificado, o un radical alifático cíclico, arilo, alquilarilo o arilalquilo, que contiene de 5 a 40 átomos de carbono, o un radical alquilo lineal o ramificado que contiene por lo menos un heteroátomo y de 3 a 40 átomos de carbono, al hacer reaccionar un metacrilato de alquilo de fórmula (II):



en el que R tiene el significado mencionado anteriormente y R<sub>2</sub> es un grupo metilo, con un alcohol de fórmula (III):

10 R<sub>1</sub>-OH

en el que R<sub>1</sub> tiene el significado mencionado anteriormente,

15 en la presencia de un catalizador de transesterificación y de por lo menos un inhibidor de polimerización, caracterizado porque el catalizador es un titanato de polioliol de fórmula (IV) [(R'O)<sub>3</sub>TiO]<sub>x</sub>R'' en el que R' es un radical alquilo lineal o ramificado que tiene de 2 a 8 átomos de carbono que puede contener heteroátomos o R' es un radical fenilo, R'' es un grupo alquilenol lineal o ramificado que tiene de 2 a 12 átomos de carbono y que puede comprender átomos de oxígeno y/o anillos alifáticos o aromáticos, que provienen de un polioliol R''(OH)<sub>x</sub> que contiene x funciones de alcohol y x es un entero que varía de 2 a 6.

20 2. El método de acuerdo con de la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador de fórmula (IV) se prepara al hacer reaccionar un alcóxido de titanio Ti(OR')<sub>4</sub> con un polioliol R''(OH)<sub>x</sub> x representa el número de funciones alcohol del polioliol, de acuerdo con la reacción (A),



preferiblemente en un medio disolvente.

3. El método de acuerdo con de la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la fórmula (IV), el radical R'' es un grupo alquilenol lineal que tiene de 2 a 6 átomos de carbonos que puede comprender átomos de oxígeno.

25 4. El método de una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en la fórmula (IV), el radical R'' produce un diol o un triol.

5. El método de una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el radical R'' se produce a partir de etilenglicol, dietilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol o 1,6-hexanodiol.

30 6. El método de una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque en la fórmula (IV), el radical R' es etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo, dimetilaminoetilo o fenilo, o mezclas de los mismos.

7. El método de una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque el catalizador se utiliza en una proporción de 0,001 a 0,02 mol por mol de alcohol (III).

35 8. El método de una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en la fórmula (I), el radical R<sub>1</sub> es un radical dialquilaminoalquilo que proviene de un aminoalcohol de fórmula (R<sub>3</sub>)(R<sub>4</sub>)N-A-OH en la que R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub>, idénticos o diferentes, son un radical alquilo que contiene 1 a 5 átomos de carbono, y A es un radical alquilenol lineal o ramificado, que contiene de 1 a 5 átomos de carbono.



9. El método de una de las reivindicaciones 1 a 8, para preparar acrilato de dimetilaminoetilo (DMAEA), acrilato de dimetilaminopropilo, acrilato de dietilaminoetilo, acrilato de terciobutilaminoetilo, metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA).