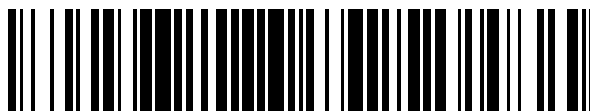


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 390 364**

51 Int. Cl.:
C07D 207/267 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07122809 .2**
96 Fecha de presentación: **11.12.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2070912**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.06.2009**

54 Título: **Procedimiento para la vinilación de amidas**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.11.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.11.2012

73 Titular/es:
BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
VOGELSANG, REGINA;
KÄSHAMMER, STEFAN;
EIDEN, ULRICH;
BRAND, ALEXANDRA;
TUTTELBERG, LEMBIT y
STAFFEL, WOLFGANG

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

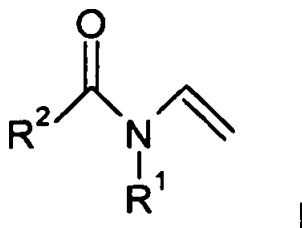
ES 2 390 364 T3

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).

DESCRIPCION

Procedimiento para la vinilación de amidas

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un compuesto N-vinílico seleccionado a partir de N-vinilamidas cíclicas y vinilamidas no cíclicas de la fórmula I



5

donde R1 representa un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R2 representa un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, mediante vinilación de un compuesto con al menos un átomo de nitrógeno, a continuación denominado compuesto de manera abreviada, con acetileno, que está caracterizado porque el compuesto se hace reaccionar con un hidróxido alcalino antes de la vinilación en una zona de reacción, y el tiempo de residencia medio del hidróxido alcalino y del compuesto en la zona de reacción es menor que 6 minutos.

10

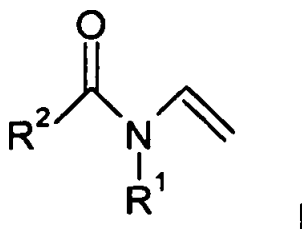
Técnicamente es de especial importancia N-vinilpirrolidona, que se puede obtener mediante vinilación de pirrolidona con acetileno. Por la DE-A 195 09 362 es conocida la reacción de pirrolidona con un hidróxido alcalino en un primer paso de procedimiento, y la puesta en práctica de la subsiguiente vinilación con el producto de reacción de esta transformación.

15 En la reacción de pirrolidona con un hidróxido alcalino se produce un pirrolidato, que cataliza la subsiguiente vinilación con acetileno. Es desfavorable que se produzcan además productos secundarios. En especial se llega a la apertura del anillo de cinco eslabones y a la formación de ácido aminobutírico. Los productos secundarios reducen la fracción de pirrolidona de la que se dispone para la vinilación y, por consiguiente, también el rendimiento total del procedimiento.

20 Es deseable un procedimiento en el que la fracción de productos secundarios sea lo más reducida posible. Simultáneamente, el rendimiento espacio-tiempo será lo mayor posible, en especial las medidas para la reducción de la formación de productos secundarios no actuará negativamente sobre la actividad del catalizador.

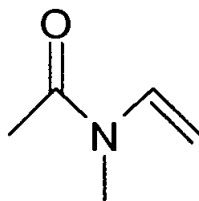
Por consiguiente se encontró el procedimiento definido anteriormente.

25 El procedimiento según la invención es apropiado para la obtención de las anteriores N-vinilamidas. Las N-vinilamidas pueden ser (N-vinillactamas) cíclicas. N-vinillactamas preferentes son N-vinilcaprolactama, N-vinilpiperidona y N-vinilpirrolidona. Vinilamidas no cíclicas son aquellas de la fórmula



donde R1 representa un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R2 representa un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

30 Una N-vinilamida no cíclica preferente es N-vinil-N-metilacetamida (VIMA) con la fórmula



II

El producto de partida para el procedimiento son compuestos con al menos un átomo de nitrógeno (compuesto en abreviatura). Correspondientemente a los anteriores productos se trata de amidas, ya sea amidas cíclicas (lactamas), como caprolactama, piperidona o pirrolidona, o amidas no cíclicas, como acetamida o N-metilacetamida.

- 5 En una forma de ejecución especialmente preferente, en el caso del compuesto se trata de pirrolidona, y en el caso del compuesto N-vinílico se trata de N-vinil-N-metilacetamida (VIMA).

Según la invención, el compuesto se hace reaccionar en primer lugar con un hidróxido alcalino. Se puede tratar, por ejemplo, de un hidróxido de litio, sodio o potasio; es especialmente preferente hidróxido potásico.

- 10 El hidróxido alcalino se emplea preferentemente en forma de una disolución acuosa. El contenido en hidróxido alcalino puede ascender, por ejemplo, a un 5 hasta un 90 % en peso, referido a la disolución; éste asciende preferentemente a un 30 hasta un 60 % en peso, de modo especialmente preferente un 45 a un 55 % en peso.

- 15 La reacción del compuesto con el hidróxido alcalino se efectúa preferentemente a temperaturas de 50 a 250°C y 1 mbar a 1 bar, en especial a 20 hasta 250°C. La temperatura en la cabeza de la columna asciende preferentemente a 20 hasta 100, en especial 25 a 60°C; la temperatura en la cola de la columna asciende preferentemente a 100 hasta 250°C, en especial 120 a 200°C.

El procedimiento se realiza preferentemente de manera semicontinua o continua. De modo especialmente preferente se realiza de manera continua.

- 20 La reacción se efectúa preferentemente en una columna, de modo especialmente preferente en una columna de cuerpos de relleno, o columna de empaquetadura, que se acciona a las anteriores temperaturas y presiones. Preferentemente se acciona de manera continua.

También son apropiadas columnas que contienen tanto cuerpos de relleno, como también empaquetaduras, por ejemplo que contienen cargas de cuerpos de relleno en la parte inferior, y presentan elementos de empaquetadura en la parte superior (por ejemplo chapas de acero incorporadas).

- 25 La columna tiene preferentemente al menos dos, de modo especialmente preferente al menos 3 pisos teóricos. Esta puede tener, por ejemplo, 2 a 100, en especial 3 a 20 pisos teóricos.

El hidróxido alcalino y el compuesto se añaden preferentemente en el tercio superior, de modo especialmente preferente en el cuarto superior de la columna.

- 30 El tiempo de residencia medio del hidróxido alcalino y del compuesto en la zona de reacción, o bien columna, es menor que 6 minutos, en especial menor que 5 minutos, de modo especialmente preferente asciende a 50 hasta 200 segundos.

En la reacción se forma la correspondiente sal alcalina del compuesto, por ejemplo en el caso de pirrolidona el pirrolidato, o bien pirrolidato potásico.

- 35 La cantidad de hidróxido alcalino se selecciona preferentemente de modo que se presenta un 0,25 a un 25 % en peso, preferentemente un 1 a un 10 % en peso de compuesto como sal alcalina (pirrolidona como pirrolidato, o bien pirrolidato potásico).

El producto de reacción se puede extraer continuamente en la parte inferior de la columna o en la cola de la columna. A continuación se efectúa preferentemente la reacción del compuesto con acetileno en un recipiente de reacción separado.

- 40 La sal alcalina cataliza la subsiguiente reacción con acetileno (vinilación). La descarga de la anterior columna se puede mezclar con compuesto adicional (pirrolidona).

El compuesto empleado para la vinilación (pirrolidona) puede contener en especial un 0,25 a un 10 % en peso, en especial un 1,5 a un 6 % en peso de pirrolidato.

5 Mediante el procedimiento según la invención, las N-vinilamidas, por ejemplo N-vinilpirrolidona, son accesibles en rendimiento y pureza elevados. En especial está claramente reducida la fracción de productos secundarios, por ejemplo en el caso de N-vinilpirrolidona del producto secundario ácido aminobutírico y de los productos secundarios que resultan mediante reacción de ácido aminobutírico con acetileno.

10 La N-vinilamida obtenida, en especial la N-vinilpirrolidona, se puede separar, en caso dado, mediante destilación, y obtener en general con una pureza de más de un 99,5 % en peso, de modo especialmente preferente de más de un 99,5 % en peso. El rendimiento espacio-tiempo del procedimiento total, incluyendo la subsiguiente vinilación, es además muy bueno. Por consiguiente, el tiempo de residencia corto en la reacción del compuesto con el hidróxido alcalino no ejerce una influencia negativa sobre la actividad catalítica.

Ejemplos

Ejemplo comparativo 1

15 Se dispusieron 2-pirrolidona y disolución de KOH al 50 % en agua y en el intervalo de una hora (tiempo de residencia) se destiló en vacío el agua, y el agua producida. En la carga de reacción obtenida de este modo se encontró ácido aminobutírico, así como oligómeros y productos de hidrólisis en cantidades dignas de mención.

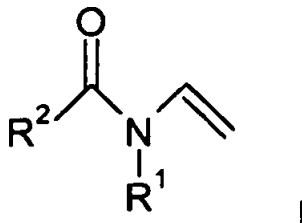
Ejemplo 2

20 Se introdujo 2-pirrolidona y una disolución al 48 % en peso de disolución de KOH en agua en el distribuidor de líquido de una columna de cuerpos de relleno, y en esta columna se separó el agua de KOH y el agua producida. El tiempo de residencia en la zona de reacción ascendía a menos de 100 segundos.

No se pudo identificar ácido aminobutírico ni sus productos sucesivos en el producto de reacción.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la obtención de un compuesto N-vinílico seleccionado a partir de N-vinilamidas cíclicas y vinilamidas no cíclicas de la fórmula I



5 donde R1 representa un átomo de H o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y R2 representa un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono, mediante vinilación de un compuesto con al menos un átomo de nitrógeno, a continuación denominado compuesto de manera abreviada, con acetileno, caracterizado porque

- el compuesto se hace reaccionar con un hidróxido alcalino antes de la vinilación en una zona de reacción, y

10 - el tiempo de residencia medio del hidróxido alcalino y del compuesto en la zona de reacción es menor que 6 minutos.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso del compuesto N-vinílico se trata de N-vinil-N-metilacetamida o N-vinilpirrolidona.

15 3.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque en el caso del hidróxido alcalino se trata de hidróxido potásico.

4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el hidróxido alcalino se emplea en forma de una disolución acuosa.

5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la reacción se efectúa en una columna (zona de reacción).

20 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado porque se trata de columnas de cuerpos de relleno con al menos 2 pisos teóricos.

7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque el hidróxido alcalino y el compuesto se añaden en el tercio superior de la columna.

25 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la columna se acciona a una presión de 1 mbar a 1 bar y a una temperatura de 20 a 250°C.

9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el tiempo de residencia medio del hidróxido alcalino y del compuesto en la zona de reacción asciende a 50 hasta 200 segundos.

10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la vinilación del compuesto se efectúa en un paso de procedimiento subsiguiente.