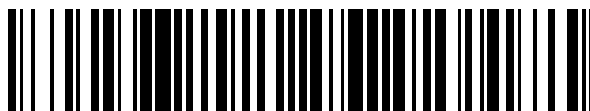


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 215**

51 Int. Cl.:

C07C 253/30 (2006.01)

C07C 255/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.06.2010 E 10726977 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2013 EP 2451772**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido cianoacrílico en presencia de metales de transición catalizadores**

30 Prioridad:

08.07.2009 DE 102009027545

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

02.12.2013

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**FRIESE, CARSTEN;
KIRSCHNING, ANDREAS y
COUTABLE, LUDOVIC**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 432 215 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

Procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido cianoacrílico en presencia de metales de transición catalizadores

La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido cianoacrílico. El procedimiento se basa esencialmente en una reacción de transesterificación, donde la reacción de transesterificación se lleva a cabo en presencia de al menos un metal de transición catalizador que se forma por la reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de un metal de transición.

Las composiciones adhesivas polimerizables a base de ésteres de ácido cianoacrílico se utilizan ampliamente tanto para fines industriales como medicinales ya que son muy fáciles de aplicar y el compuesto adhesivo resultante presenta una alta velocidad de endurecimiento y una elevada resistencia. Se sabe que las formas monoméricas de los cianoacrilatos son extremadamente reactivas y polimerizan rápidamente en presencia de las cantidades propiamente más pequeñas de un iniciador de la polimerización, lo que incluye la humedad existente en las superficies o la contenida en el aire. Por lo que la iniciación de la polimerización se realiza a través de aniones, radicales libres, zwitteriones o pares de iones. Una vez iniciada la polimerización, la velocidad de endurecimiento puede ser muy elevada. Las composiciones adhesivas polimerizables a base de ésteres de ácido cianoacrílico han demostrado ser soluciones atractivas por ejemplo en la unión de plásticos, cauchos, vidrio, metales, madera e incluso tejidos biológicos.

Tal como se ha publicado en la patente americana 6.667.031, la síntesis convencional de los monoésteres de ácido cianoacrílico se basa en una condensación Knoevenagel, en la que el cianoacetato reacciona con el formaldehído. El prepolímero formado es despolimerizado a temperaturas elevadas entre 150 y 200°C por craqueo térmico, de manera que la separación de los monómeros formados de la solución de reacción tiene lugar en general por destilación. La despolimerización térmica sirve únicamente cuando este proceso transcurre en presencia de estabilizadores o mezclas de estabilizadores, que pueden evitar tanto una nueva polimerización radical así como aniónica de los monómeros formados en las condiciones de reacción descritas.

Estos estabilizadores suelen ser en general pero no de forma exclusiva ácidos de Lewis como, por ejemplo, el dióxido de azufre, el monóxido de nitrógeno o el trifluoruro de boro o bien ácidos orgánicos o inorgánicos de Brønsted, como por ejemplo, el ácido sulfúrico, ácido fosfórico o los ácidos sulfónicos orgánicos.

A menudo la elevada concentración de los estabilizadores empleados en el proceso hace que en la separación por destilación del monómero de la solución de reacción se arrastre una parte del estabilizador, de manera que se pueda formar una elevada concentración residual de estabilizador en el monómero de cianoacrilato destilado. Especialmente en los ésteres de cianoacrilato difíciles desde el punto de vista estérico, se puede crear de este modo una sobre estabilización no deseada del monómero, reduciéndose con ello su velocidad de polimerización.

Se conoce también desde hace tiempo la fabricación de biscianoacrilatos que se puede realizar del modo siguiente:

Análogamente a la condensación de Knoevenagel anteriormente descrita reaccionan los formaldehídos y biscianoacetatos. Por lo que se forma un polímero reticulado que apenas puede ser térmicamente despolimerizado.

Además la fabricación de bis-cianoacrilatos se puede realizar en una reacción de retro-Diels-Alder. Tal como se describe en la patente americana 3.975.422, se bloquea inicialmente un cianoacrilato monofuncional con los dienos. El cianoacrilato monofuncional bloqueado es saponificado hasta los ácidos libres. A partir del cloruro de ácido correspondiente se fabrica el éster con un diol. Tras el cambio del bis-cianoacrilato por el anhídrido de ácido maleico se obtiene finalmente el bis-cianoacrilato puro tras una cristalización reiterada del benzol. Esta vía de fabricación comprende cinco etapas y resulta poco económica.

Una posibilidad alternativa a la fabricación de los bis-cianoacrilatos se describe en la patente europea EP 0764148 B1.

Los bis-cianoacrilatos se obtienen por la reacción del ácido 2-cianoacrílico o bien de su éster alquílico con los dioles, de manera que la reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia del ácido sulfónico como el catalizador en la solución. Los bis-cianoacrilatos son aislados seguidamente por cristalización fraccionada.

Además en el SU 726086 A1 se describe un proceso de transesterificación, en el cual en presencia de catalizadores de cloruro de zinc, ácido sulfónico o ácido sulfúrico se fabrica el éster del ácido 2-cianoacrílico.

La WO 2002/072535 A1 publica un procedimiento de transesterificación del éster del ácido 2-cianoacrílico en presencia del ácido trisulfónico como catalizador.

Un inconveniente de este procedimiento ha resultado ser que deben emplearse cantidades relativamente grandes de ácidos sulfónicos para conseguir una reacción de esterificación o transesterificación efectiva. A menudo es difícil conseguir una separación completa de los ácidos sulfónicos del producto obtenido, de manera que ya se observa una reducción clara de la velocidad de polimerización del monómero correspondiente puesto que los ácidos sulfónicos mencionados actúan como inhibidores aniónicos de la polimerización.

Además del procedimiento descrito se conocen en la tecnología actual otros procedimientos de transesterificación que transcurren en presencia de catalizadores heterogéneos.

X. Ma, S. Wang, J. Gong, X. Yang y G. Xu (journal of Molecular Catalysis A: Chemical 222(2004) 183-187) describen por ejemplo la fabricación de catalizadores a base de TiO_2 , TiO_2/SiO_2 , TiO_2/Al_2O_3 y TiO_2/MgO y su empleo satisfactorio como sistemas heterogéneos de catalizadores en las reacciones de transesterificación del oxalato de dimetilo.

D. Srinivas, R. Srivastava y P. Ratnasamy (Catalysis Today 96 (2004) 127-133) describen la fabricación de sistemas similares de catalizadores y su empleo satisfactorio como sistemas heterogéneos en las reacciones de transesterificación del acetato de etilo, malonato de dimetilo y de los propilencarbonatos cíclicos.

En la EP 0574632 B1 se informa sobre un procedimiento para la fabricación de ésteres de ácido carboxílico, en el que se emplea un catalizador que se obtiene por reacción de oligómeros de metales de transición previamente fabricados con un sustrato sólido, que presenta grupos hidroxilo en su superficie.

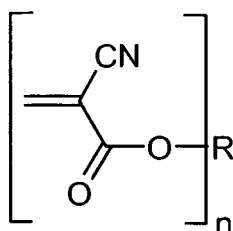
Ninguna de los escritos o documentos mencionados habla del empleo de catalizadores heterogéneos en las reacciones de transesterificación de los ésteres de ácido cianoacrílico.

El objetivo de la presente invención era el desarrollo de un procedimiento alternativo para la fabricación de ésteres de ácido cianoacrílico, que permita fabricar los mencionados ésteres con gran pureza y con una concentración residual mínima en inhibidores aniónicos de la polimerización.

La solución conforme a la invención se extrae de las reivindicaciones. Consiste básicamente en la transesterificación de los ésteres de ácido cianoacrílico con alcoholes monovalentes y/o plurivalentes en presencia de al menos un metal de transición catalizador, que se forma por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de un metal de transición.

El metal de transición catalizador permite llevar a cabo la reacción de transesterificación del procedimiento conforme a la invención incluso sin la adición de ácidos de Brønsted y con elevado rendimiento, de manera que se obtengan productos de transesterificación de elevada pureza y elevada reactividad, que presenten una concentración residual extraordinariamente baja en inhibidores aniónicos de la polimerización.

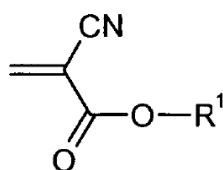
El objetivo de la presente invención es por tanto un procedimiento para fabricar al menos un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (I),



Fórmula (I)

Que comprenda las etapas:

a) Transesterificación de al menos un éster de ácido 2-cianoacrílico de fórmula general (II),



Fórmula (II)

donde R^1 es un radical alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono, con al menos

un alcohol de fórmula general (III),



5 En presencia de al menos un metal de transición catalizador que se forma por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de un metal de transición y

b) Aislamiento del éster de ácido cianoacrílico obtenido en la etapa a) de fórmula general (I),

10 donde n es un número entero de 1 hasta 6 y R es un radical n-valente que comprende de 1 hasta 100 átomos de carbono.

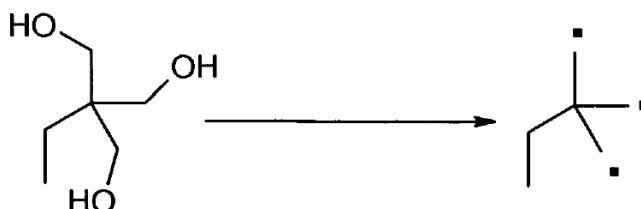
15 Puesto que en el procedimiento conforme a la invención se trata de una reacción de transesterificación, los radicales R y R¹ pueden no ser idénticos. En particular es preferible que el radical R tenga al menos un átomo de carbono, en particular al menos dos átomos de carbono más que el radical R¹.

20 Como metales de transición catalizadores en el sentido de la presente invención son adecuados todos los compuestos que se han configurado por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de un metal de transición y que presentan una actividad catalítica en la reacción de transesterificación llevada a cabo en el procedimiento conforme a la invención.

25 El término "metal de transición" equivale en el sentido de la invención a un elemento metálico que se elige de los grupos Ib, IIb, IIIa (incluyendo los lantanoides), IVa, Va, VIa, VIIa y VIII del sistema periódico de elementos, publicado en el Boletín de la Societe Chimique de France nr.1 (enero 1966). Expresado de otra forma, se trata de un elemento, cuyo número atómico se encuentra entre el 21 y el 30 ambos inclusive, entre el 39 y 48 ambos inclusive o entre el 57 y 80 ambos inclusive.

30 Por un radical R n-valente en el sentido de la presente invención se entiende un radical orgánico n-valente con 1 hasta 100 átomos de C, que se forma a partir del éster del ácido cianoacrílico de fórmula general (I) o bien del alcohol de fórmula general (III) por la descomposición homolítica de n enlaces carbono-oxígeno.

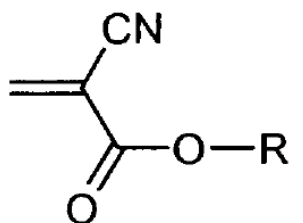
El concepto del radical n-valente se puede aclarar seguidamente a modo de ejemplo en el ejemplo del alcohol trivalente trimetilolpropano (TMP; n=3):



35 Mediante la descomposición homolítica formal de los tres enlaces C-OH en la molécula TMP se forma un radical orgánico trivalente en el sentido de la presente invención.

40 Con el método conforme a la invención se pueden fabricar tanto monoésteres de ácido cianoacrílico como también ésteres superiores de ácido cianoacrílico dependiendo del alcohol empleado.

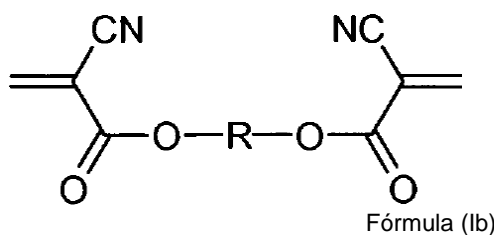
En una configuración preferida del método conforme a la invención se selecciona el éster del ácido cianoacrílico de fórmula general (I) a partir de los monoésteres de ácido cianoacrílico de fórmula general (Ia),



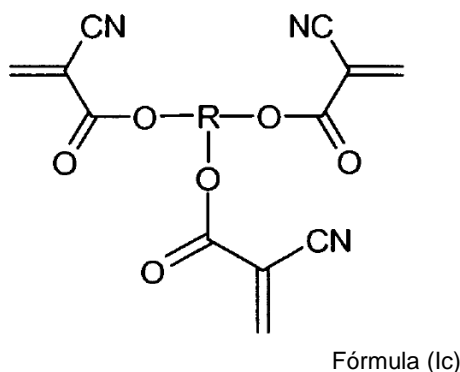
Fórmula (Ia)

y/o de los ésteres del ácido biscoanoacrílico de fórmula general (Ib),

50



y/o de los ésteres de ácido triscianoacrílico de fórmula general (Ic)



donde los radicales R se han definido como antes.

En particular el método conforme a la invención es adecuado para la fabricación de ésteres de ácido biscianoacrílico de fórmula general (Ib) y/o ésteres de ácido triscianoacrílico de fórmula general (Ic). Debido a la elevada reactividad del metal de transición catalizador empleado los ésteres de ácido cianoacrílico mencionado se presentan en una pureza muy elevada. Al mismo tiempo las moléculas mencionadas presentan una reactividad muy elevada en las correspondientes reacciones de polimerización, puesto que en un procedimiento de transesterificación conforme a la invención se prescinde por completo o casi por completo de la utilización de ácidos de Brönsted como catalizadores de transesterificación.

En una configuración preferida del método conforme a la invención el radical R comprende en la fórmula (I), la fórmula (Ia), la fórmula (Ib), la fórmula (Ic) y/o la fórmula (III) una cadena de C₃ hasta C₁₀₀, preferiblemente una cadena de C₅ hasta C₇₀ y en particular una cadena de C₁₀ hasta C₅₀, la cual se encuentra interrumpida por al menos un átomo de oxígeno. El radical R se puede disponer en forma lineal, ramificada o cíclica. Especialmente se prefieren los radicales R que al menos tienen un polietilenglicol y/o al menos un polipropilenglicol.

En otra configuración del método conforme a la invención el radical R comprende en la fórmula (I), la fórmula (Ia), la fórmula (Ib), la fórmula (Ic) y/o la fórmula (III) una cadena de 3 hasta 18, en particular 4, 8, 10 y/o 12 átomos de C unidos unos con otros. El radical R se puede disponer en forma lineal, ramificada o cíclica.

El radical R puede contener además un grupo aromático o bien comprender además de átomos de carbono e hidrógeno al menos un heteroátomo, seleccionado por ejemplo entre los átomos de halógeno, oxígeno y/o nitrógeno.

En el caso de los alcoholes de fórmula general (III)



se trata de alcoholes de uno hasta seis valores ($n=1-6$) donde se prefieren los alcoholes mono, bi y/o trivalentes. Con ayuda de estos alcoholes se representan fácilmente los monoésteres de ácido cianoacrílico antes mencionados de fórmula general (Ia), los ésteres de ácido bis-cianoacrílico de fórmula general (Ib) y los ésteres de ácido triscianoacrílico de fórmula general (Ic).

Los alcoholes empleados en un procedimiento conforme a la invención son preferiblemente alcoholes primarios o secundarios, de forma que se prefieren los alcoholes primarios puesto que éstos tienen una reactividad elevada en la reacción de transesterificación. En general se puede emplear cualquier mezcla de los diferentes alcoholes.

Los alcoholes útiles pueden elegirse entre el etanol, cloroetanol, cianoetanol, n-propanol, sec-propanol, n-butanol, tert-butanol, alcohol de isoamilo, n-hexanol, 2-etilhexanol, n-octanol, n-decanol, isodecanol, ciclohexanol, alcohol bencílico, alcohol orto-, meta- y para-metoxibencílico, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,3-propilenglicol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-pentanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 2-,3-dimetil-2,3-butanodiol, alcohol feniletílico, alcohol trifeniletílico, trimetilolpropano, manitol, sorbitol, glicerina, pentaeritritol, 1,4-

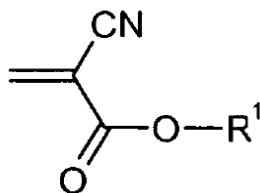
ciclohexanodimetanol, xilenol, bisfenoles, dietilenglicol, trietilenglicol, polioxietilenglicol o polioxipropilenglicol preferiblemente con un peso molecular de hasta 4000, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetílico de dietilenglicol, éter monometílico de trietilenglicol, butoxietanol, éter monobutílico de butilenglicol, dipentaeritritol, tetrapentaeritritol, diglicerina, triglicerina y similares.

El alcohol empleado en el método conforme a la invención de fórmula general (III) se elige en una configuración preferida de la presente invención a partir de compuestos de fórmula general (IIIa)



en la que R^2CO equivale a un radical acilo lineal o ramificado con 12 hasta 22 átomos de carbono y m a cifras de 5 hasta 30 y preferiblemente de 15 hasta 25. Los ejemplos típicos son los productos de adición del óxido de etileno al ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido miristínico, ácido palmítico, ácido palmoleínico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidínico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido elaeostearínico, ácido araquínico, ácido gadoleínico, ácido behénico y ácido erúxico así como sus mezclas técnicas, que por ejemplo, se originan en el fraccionamiento por presión de grasas y aceites naturales o en la reducción de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen. Preferiblemente se emplearán productos de adición del óxido de etileno a ácidos grasos con 16 hasta 18 átomos de carbono.

Según el método conforme a la invención los alcoholes de fórmula (III) reaccionan con al menos un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (II)



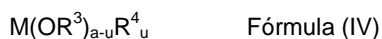
Fórmula (II)

Donde R^1 es un radical alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono.

Los metil-2-cianoacrilatos o los etil-2-cianoacrilatos son los ésteres de ácido 2-cianoacrílico preferidos, puesto que el alcohol, metanol o etanol, formado en la reacción de transesterificación puede ser fácilmente liberado. Asimismo se pueden emplear mezclas de diferentes ésteres de ácido 2-cianoacrílico, donde se prefieren las mezclas de metil-2-cianoacrilato o etil-2-cianoacrilato.

Al menos un éster de ácido 2-cianoacrílico de fórmula general (II) se emplea preferiblemente en exceso en un método conforme a la invención. La relación molar de éster de ácido 2-cianoacrílico frente al alcohol de fórmula general (III) equivale a 20:1 hasta 1:1, preferiblemente de 10:1 hasta 1,5:1.

La transesterificación (etapa a) del método conforme a la invención tiene lugar en presencia de al menos un metal de transición catalizador, de manera que el metal de transición catalizador mencionado se forma por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de metal de transición, que preferiblemente se elige entre los alcóxidos del metal de transición de la fórmula general (IV).



donde a equivale a 3, 4 ó 5, o bien 0, 1 y 2, M corresponde a un metal de transición, R^3 es un grupo alquilo C1-C20 sustituido lineal o ramificado o bien un grupo arilo C6-12 sustituido y R^4 es un grupo alquilo C1-4 sustituido lineal o ramificado.

El metal de transición catalizador empleado en el método conforme a la invención se caracteriza preferiblemente por que es básicamente insoluble en una mezcla de reacción.

Por el concepto "mezcla de reacción" se entiende una mezcla que al menos comprende un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (I) y al menos un alcohol de fórmula general (III) y en caso de necesidad otros disolventes como, por ejemplo, disolventes orgánicos.

Por el término "básicamente insoluble" se entiende en el sentido de la invención, que en las condiciones de reacción elegidas se puede detectar menos de un 20% molar, preferiblemente menos de un 10% molar, en especial menos de un 5% molar y muy especialmente menos del 1% molar de todos los átomos del metal de transición catalizador

empleado en la mezcla de reacción. La detección se puede realizar, por ejemplo, mediante espectroscopia de emisión de átomos (AES).

5 En la reacción de transesterificación de la presente invención el procedimiento se basa en una reacción catalizada de un modo heterogéneo. Dicho procedimiento es preferible puesto que el metal de transición catalizador se puede separar fácilmente de la mezcla de reacción y el producto del procedimiento únicamente presenta una concentración residual extremadamente baja del catalizador mencionado.

10 En una configuración especial se elige al menos un metal de transición en el metal de transición catalizador y en particular el metal de transición M en la fórmula (IV), que corresponde al titanio, zirconio, hafnio, hierro, zinc o vanadio, siendo el titanio el preferido.

15 Los grupos alquilo y/o arilo antes mencionados pueden llevar como sustituyentes uno o varios átomos halógeno y/o heteroátomos. Los heteroátomos son componentes de un grupo funcional que, por ejemplo, se elige entre las aminas primarias y secundarias, las amidas, los uretanos, alcoholes, éteres, ésteres, tioles, tioéteres y sulfonas.

20 Como grupo alcoxi OR^2 con 1 hasta 20 átomos de C se prefieren en particular los grupos metoxi, etoxi, n-propoxi, isopropoxi, n-butoxi, isobutoxi, tert-butoxi, 2-etilhexiloxi, n-deciloxi, trideciloxi y fenoxi, de manera que como grupos alcoxi se pueden emplear especialmente los grupos alquilo con 1 hasta 4 átomos de carbono, preferiblemente con 2, 3 ó 4 átomos de carbono.

En el caso de que u tenga el valor de 1, se elige R^3 preferiblemente entre los grupos metilo, etilo, propilo e isopropilo.

25 El alcóxido del metal de transición de la presente invención es, en particular, un tetraalcóxido de titanio, como por ejemplo, el tetra-n-butiltitanato, tetra-t-butiltitanato, tetra-n-propiltitanato, tetra-isopropiltitanato, tetrafeniltitanato, tetraciclohexiltitanato y tetrabenciltitanato o bien un compuesto trialcóxi-monoalquílico de titanio.

30 Además el alcóxido del metal de transición de fórmula general (IV) se puede transformar por hidrólisis parcial en un oligómero del metal de transición antes y/o durante la reacción con el material soporte que contiene grupos hidroxilo.

Por un oligómero de metal de transición se entiende en el sentido de la presente invención un compuesto que comprende 10 hasta 10000 átomos de metal de transición, de manera que cada uno de los átomos del metal de transición están acoplados unos con otros por átomos de oxígeno que actúan como puentes.

35 La cantidad de agua puede oscilar en un intervalo amplio dependiendo del grado de oligomerización deseado. Se requiere un mol de agua para cada mol de puente de oxígeno, que se forma. Se forman tanto oligómeros de cadena recta como ramificada durante la hidrólisis parcial. La hidrólisis parcial puede llevarse a cabo en cada disolvente orgánico en el cual es soluble y estable el alcóxido del metal de transición. Sin embargo lo típico es que sea en el alcohol al que corresponde el alcóxido del metal de transición. Del mismo modo el agua puede ser pura o estar diluida. A menudo se diluye con el disolvente que se emplea para disolver el alcóxido del metal de transición. El agua o la solución acuosa se añade habitualmente gota a gota, para poder adaptar la temperatura, la presión y la velocidad de adición a la correspondiente reactividad del alcóxido del metal de transición. Tras la reacción no es preciso retirar el disolvente de forma obligatoria. Para la reacción con el material soporte que contiene los grupos hidroxilo puede ser conveniente retirar el disolvente y sustituirlo por otro disolvente.

45 En una configuración alternativa la reacción del alcóxido del metal de transición tiene lugar en unas condiciones anhidras, en particular el alcóxido del metal de transición de fórmula general (IV) con el material soporte que contenga grupos hidroxilo. De este modo se reduce a un mínimo la tendencia a la oligomerización, por lo que se obtienen otros metales de transición catalizadores con otras reactividades.

50 El material soporte que contiene grupos hidroxilo no presenta en su estructura y en su composición química ninguna limitación especial en el sentido de la presente invención, siempre que permita un enlace (inmovilización), en particular el enlace covalente de al menos un alcóxido de metal de transición adecuado.

55 Habitualmente como materiales soporte que contengan grupos hidroxilo se emplean aquellos que presentan una multitud de grupos hidroxilo en la superficie.

60 El material soporte que contiene grupos hidroxilo puede ser natural o bien sintético. Ejemplos de ello son los polímeros basados en hidratos de carbono, las ciclodextrinas, el óxido de aluminio, el dióxido de silicio, el polvo de cuarzo, el gel de sílice, las arcillas (por ejemplo, caolinita, montmorillonita, vermiculita, clorita y mica), zeolita, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de torio, óxido de magnesio, aluminatos, negro de carbón, óxido inorgánico sintético de silicio, magnesio, aluminio, zinc y su mezcla y similares.

El material soporte que contiene grupos hidroxilo se elige preferiblemente entre el dióxido de silicio, óxido de aluminio y mezclas de los mismos. Adicionalmente también se utilizan los polímeros orgánicos con grupos hidroxilo. Los

óxidos de silicio y aluminio son los materiales soporte preferidos que contienen grupos hidroxilo.

5 El método adecuado para la fabricación de metales de transición catalizadores de la presente invención se puede extraer, por ejemplo, de las publicaciones antes mencionadas de X. Ma, S. Wang, J. Gong, X. Yang y G. Xu (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 222 (2004) 183-187) y D. Srinivas, R. Srivastasa y P. Ratnasamy (Catalysis Today 96 (2004) 127-133).

10 En una configuración especial se calcina el catalizador del metal de transición de la presente invención previamente a su empleo en un método conforme a la invención, es decir se somete a una temperatura elevada durante cierto tiempo en presencia de oxígeno.

15 Los metales de transición catalizadores convencionales pueden por tanto obtenerse por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de metal de transición, por lo que el producto de reacción se somete a temperaturas de 150° hasta 800°C en presencia de oxígeno. Las temperaturas preferidas se encuentran entre 300 y 700°C, en particular entre 400°C y 600°C.

Las fuentes de oxígeno adecuadas son en particular distintos gases, donde el contenido en oxígeno debería ser de al menos un 10% en peso. En particular, la calcinación puede realizarse en presencia de aire.

20 Mediante la calcinación se modifica la estructura química del metal de transición catalizador de manera que en muchos casos se incrementa la actividad catalítica o bien se consigue una adaptación de la actividad catalítica a los requisitos especiales de una reacción de transesterificación determinada.

25 Naturalmente en el ámbito de la presente invención se puede emplear cualquier mezcla de distintos metales de transición catalizadores.

30 El metal de transición catalizador se empleará dependiendo de la reactividad de cada uno de los reactantes y de las condiciones de reacción elegidas, preferiblemente en cantidades entre un 0,01 y un 10% en peso, en particular entre un 0,1 y un 5% en peso y especialmente entre un 1 y un 3% en peso, respecto a la cantidad total de éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (II).

35 El método conforme a la invención se lleva a cabo preferiblemente en presencia de al menos un inhibidor de la polimerización por radicales. El inhibidor de la polimerización radical impide una polimerización prematura del éster del ácido cianoacrílico empleado. La cantidad necesaria puede ser determinada fácilmente por el experto. Los inhibidores adecuados de la polimerización por radicales son, por ejemplo, los compuestos fenólicos, como la hidroquinona, el éter monometílico de hidroquinona, el hidroxianisol butilado (BHA), el 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol (BHT), la t-butilcatequina, la pirocatequina y el p-metoxifenol. Asimismo se pueden emplear las mezclas mencionadas de los inhibidores de la polimerización por radicales. Un inhibidor de la polimerización por radicales especialmente preferido es el hidroxianisol butilado (BHA) y/o el éter monometílico de hidroquinona.

40 Además el método conforme a la invención se lleva a cabo preferiblemente en presencia de un ácido en forma de gas a 22°C, en especial un ácido de Lewis, de manera que el ácido se elige entre el dióxido de azufre y/o el trifluoruro de boro. Los ácidos mencionados estabilizan por tanto los ésteres correspondientes de ácido cianoacrílico.

45 La reacción de transesterificación del presente procedimiento puede llevarse a cabo a presión normal, pero también a una presión reducida o elevada entre 0,001 y 200 bar. El alcohol desdoblado en la transesterificación se destila preferiblemente de forma continuada o bien tras finalizar la reacción, de manera que la reacción se puede llevar a cabo en un disolvente adecuado, como el toluol, xilol o bien mezclas de toluol/xilol. Se lleva a cabo preferiblemente el procedimiento conforme a la invención con ayuda de un dispositivo de destilación con una gran potencia separadora.

50 En una configuración especial la reacción de transesterificación (etapa a del proceso conforme a la invención) se realiza calentando la mezcla en un reactor en presencia de al menos un metal de transición catalizador de la presente invención, donde la mezcla de reacción comprende al menos un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (II) y al menos un alcohol de fórmula general (III) como reactantes, y está en contacto con un medio calentador sólido que se calienta por inducción electromagnética, que se encuentra en el reactor y que se calienta por inducción electromagnética con ayuda de un inductor.

60 Es preferible que la energía térmica no se transmita a través de superficies como las paredes del reactor, los conductos de calefacción, las placas de intercambio térmico o elementos similares a la mezcla de reacción, sino que directamente vaya al interior del reactor. La relación de superficie calentada frente al volumen de la mezcla de reacción puede ser esencialmente mayor que en la calefacción a través de superficies transmisoras del calor. Adicionalmente el grado de actividad de la energía eléctrica frente a la potencia calorífica mejora. Mediante la conexión del inductor se puede producir calor en todo el medio calentador sólido, que está en contacto con la mezcla de reacción a través de una gran superficie. Al desconectar el inductor se interrumpe rápidamente el aporte de calor. Esto permi-

te una ejecución muy precisa de la reacción y minimiza la carga térmica del metal de transición catalizador que toma parte en la reacción de la presente invención. En particular, los catalizadores lábiles térmicamente mantienen de ese modo una duración mayor de su actividad catalítica, por lo que comparativamente se puede lograr un mayor rendimiento de la reacción en la reacción de transesterificación de la presente invención.

El medio calentador consta de un material conductor de la electricidad que se calienta al actuar un campo alterno electromagnético. Se elige preferiblemente de los materiales que presentan una superficie muy grande en comparación con su volumen. Por ejemplo, el medio calentador se puede elegir entre virutas, cables, redes, lana, membranas, fritas porosas, materiales de relleno como granulados, todos ellos conductores de la electricidad y en particular materiales que tengan unas partículas de un diámetro medio no superior a 1 mm. Para poderse calentar mediante inducción electromagnética el medio calentador debe ser conductor eléctricamente, por ejemplo, metálico (pudiendo ser diamagnético) o bien mostrar una acción recíproca intensa frente al diamagnetismo con un campo magnético, ferromagnético, ferrimagnético, paramagnético o superparamagnético. Por lo que es impensable que el medio calentador sea de naturaleza orgánica o inorgánica o contenga componentes orgánicos o inorgánicos.

En una configuración preferida el medio calentador se elige a base de partículas de un cuerpo sólido conductor eléctricamente y/o magnetizable, donde las partículas tienen un tamaño medio de partícula entre 1 y 1000, en particular entre 10 y 500 nm. El tamaño medio de partícula y en caso de necesidad la distribución de los tamaños de partícula se puede determinar mediante dispersión luminosa. Preferiblemente se eligen partículas magnéticas, por ejemplo, ferromagnéticas o superparamagnéticas, que presentan a ser posible una remanencia o magnetización residual baja. Esto tiene la ventaja de que las partículas no se adhieren unas a otras. Las partículas magnéticas pueden presentarse por ejemplo en forma de los llamados "ferrofluidos", es decir, líquidos en los cuales las partículas ferromagnéticas se dispersan en una escala n de tamaño. La fase líquida del ferrofluido puede servir de mezcla de reacción.

Las partículas magnetizables, en particular las partículas ferromagnéticas, que presentan las propiedades deseadas son bien conocidas y se obtienen en el comercio. Por ejemplo, se conocen los ferrofluidos comercializados en la actualidad. Ejemplos de la fabricación de nano-partículas magnéticas que se pueden emplear en el marco del método conforme a la invención se pueden extraer del anexo de Lu, Salabas y Schüth: "Magnetische nanopartikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung", Angew. Chem. 1007, 119, páginas 1242 hasta 1226.

Las nanopartículas magnéticas adecuadas se conocen con distintas composiciones y fases. Mencionamos algunos ejemplos: metales puros como Fe, Co y Ni, óxidos como Fe_3O_4 y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ferromagnetos tipo espinela como MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 y CoFe_2O_4 así como aleaciones como el CoPt_3 y FePt . Las nanopartículas magnéticas pueden tener una composición homogénea o bien poseer una estructura núcleo-cápsula. En este último caso el núcleo y la corteza o cápsula pueden ser de materiales ferromagnéticos o antiferromagnéticos diferentes. Sin embargo, también son posibles configuraciones en las cuales un núcleo magnetizable, que por ejemplo puede ser ferromagnético, antiferromagnético, paramagnético o superparamagnético, está rodeado de un material no magnético. Este material puede equivaler, por ejemplo, a un polímero orgánico. Mediante dicho revestimiento se puede evitar una interacción química de la mezcla de reacción con el material de partículas magnéticas. Además el material de la cápsula puede tener una función superficial sin que el material del núcleo magnetizable interaccione con la especie activa.

Como medio calentador se emplean, por ejemplo, partículas de escala n a base de sustancias superparamagnéticas, que se eligen del aluminio, cobalto, hierro, níquel o bien sus aleaciones, óxidos metálicos del tipo del n-Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), n-Magnetita (Fe_3O_4) o bien las ferritas del tipo de la MeFe_2O_4 , donde Me es un metal bivalente que se elige entre el manganeso, cobre, zinc, cobalto, níquel, magnesio, calcio o cadmio. Estas partículas tienen preferiblemente un tamaño medio de partícula ≤ 100 nm, preferiblemente ≤ 51 nm y en particular ≤ 30 nm.

Como medio calentador se emplean las ferritas de escala n, como por ejemplo las que se conocen de WO 03/054102. Estas ferritas presentan una composición $(\text{M}^{\text{a}}_{1-x}\text{M}^{\text{b}}_x\text{Fe}^{\text{II}}_y)\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{O}_4$, en la que M^{a} se elige entre Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Cu, Zn, Y y V.

M^{b} se elige de Zn y Cd,
x equivale a 0,05 hasta 0,95, preferiblemente 0,01 hasta 0,8,
y corresponde a 0 hasta 0,95 y
la suma de x e y es como máximo 1.

Las partículas que se calientan por inducción electromagnética pueden representar el medio calentador sin otros aditivos. Sin embargo, también es posible que las partículas calentables por inducción electromagnética se mezclen con otras partículas, que no son calentables por inducción electromagnética. Por ejemplo, puede tratarse de arena. Las partículas calentables por inducción se diluyen mediante partículas no calentables por inducción. De este modo se puede lograr un mejor control de la temperatura.

Las partículas a escala n calentables por inducción electromagnética se mezclarán con partículas no calentables por

inducción y ello conduce a una disminución de la densidad del envase del medio calentador. En las configuraciones en las que la mezcla de reacción atraviesa un envase del medio calentador, esto tiene como consecuencia la reducción no deseada de la pérdida de presión en el reactor por el que circula la mezcla.

5 El medio calentador sólido puede estar cubierto superficialmente por un sustrato de acción catalítica. Por ejemplo se puede inmovilizar un alcóxido de metal de transición de la fórmula general (IV) en la superficie del medio calentador, de manera que asimismo se obtenga un metal de transición catalizador en el sentido de la presente invención.

10 En una configuración especial de la invención la superficie del medio calentador presenta una capa de grupos hidroxilo que se puede emplear para enlazar o unir los alcóxidos de los metales de transición de la fórmula general (IV). Alternativamente a ello, los alcóxidos de los metales de transición de la fórmula general (IV) pueden ser transformados en un oligómero de metal de transición antes y/o durante el enlace a la capa de grupos hidroxilo por hidrólisis parcial. El concepto o término de "oligómero de metal de transición" se ha definido antes.

15 En particular se prefieren las partículas a escala n como medio calentador, las cuales presentan en la superficie una capa de SiO_2 como capa que contiene grupos hidroxilo, que se puede emplear para el enlace covalente de los alcóxidos de metales de transición no hidrolizados o parcialmente hidrolizados.

20 En principio la reacción de transesterificación (etapa a del presente proceso) se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Si la reacción se lleva a cabo de forma discontinua, se actúa preferiblemente de tal manera que durante la reacción la mezcla de reacción y el medio calentador sólido calentado por inducción se desplazan uno hacia el otro. Al utilizar un medio calentador en forma de partículas esto se puede hacer de manera que la mezcla de reacción se agite junto con el medio calentador o bien el medio calentador se arremoline en la mezcla de reacción. Si por ejemplo se utilizan redes o mallas o lana de un medio calentador en forma de hilo, se puede agitar el recipiente de reacción que contenga la mezcla de reacción y el medio calentador.

25 Una configuración preferida de una reacción de transesterificación discontinua se basa en que la mezcla de reacción se encuentre en un recipiente de reacción junto con las partículas del medio calentador y se desplace con ayuda de un elemento móvil situado en la mezcla de reacción, de manera que el elemento móvil haya sido diseñado como inductor, a través del cual se calientan las partículas del medio calentador a través de la inducción electromagnética. En esta configuración el inductor se encuentra dentro de la mezcla de reacción. El elemento móvil puede ser, por ejemplo, un agitador o bien un macho que se desplace arriba y abajo.

30 Adicionalmente se ha previsto que el reactor durante la reacción química se enfríe por fuera. Esto es posible especialmente si se trabaja en modo discontinuo, cuando tal como se ha indicado antes, el inductor se sumerge en la mezcla de reacción. La alimentación del campo alterno electromagnético en el reactor no se ve obstruida por la instalación refrigerante.

35 Un enfriamiento del reactor se puede realizar desde el interior por medio de serpentines refrigerantes o intercambiadores de calor, o preferiblemente desde fuera. Para el enfriamiento se puede emplear, por ejemplo, agua previamente enfriada o también una mezcla refrigerante, cuya temperatura se encuentre por debajo de los 0°C . Ejemplos de dichas mezclas refrigerantes son las mezclas de sal común-hielo, metanol /hielo seco o bien nitrógeno líquido. Mediante el enfriamiento se puede fabricar un gradiente de temperatura entre la pared del reactor y el medio calentador calentado por inducción. Este es especialmente pronunciado cuando se emplea una mezcla refrigerante con una temperatura claramente inferior a 0°C , por ejemplo, metanol/hielo seco o nitrógeno líquido. La mezcla de reacción que se calienta por medio de un medio calentador calentado por inducción, se enfría luego desde el exterior. La reacción de transesterificación de la presente invención tiene lugar por tanto preferiblemente siempre y únicamente cuando los reactantes están en contacto con el medio calentador o bien se encuentran cerca del mismo. El éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (I) formado en la reacción se consigue por medio del movimiento relativo de la mezcla de reacción hacia el medio calentador rápidamente en la zona más fría, de manera que se evita una reacción posterior térmica.

40 En una configuración alternativa se lleva a cabo la reacción de transesterificación de la presente invención de forma continua en un reactor de flujo, que al menos parcialmente está lleno del medio calentador sólido y presenta al menos una zona calentadora calentable por inducción electromagnética, de manera que la mezcla de reacción atraviesa de forma continua el reactor volumétrico y el inductor se encuentra fuera del reactor. Preferiblemente el reactor volumétrico se configura como reactor tubular. En este caso el inductor puede rodear o abrazar totalmente o al menos parcialmente el reactor. El campo alterno electromagnético producido por el inductor es conducido entonces por todos lados o desde varios lugares hacia el reactor.

45 En esta forma de proceder continuada en un reactor volumétrico es posible que el reactor presente varias zonas calientes. Por ejemplo, se pueden calentar de forma muy distinta las distintas zonas calientes. Esto se puede lograr mediante la disposición de diferentes medios calentadores en el reactor volumétrico o bien con distintos inductores a lo largo del reactor.

Además se ha previsto que la mezcla de reacción tras abandonar la zona caliente se ponga en contacto con una sustancia absorbidora que elimine los productos secundarios o las impurezas de la mezcla de reacción.

5 Según la reactividad del metal de transición catalizador y de los reactantes empleados se puede incrementar el rendimiento del producto de manera que la mezcla de reacción tras atravesar el medio calentador sólido al menos parcialmente vuelva a atravesarlo de nuevo. Se puede prever que tras atravesar el medio calentador sólido, se separen de la mezcla de reacción las impurezas, los productos secundarios o el producto principal deseado. Para ello son adecuados los distintos métodos de separación conocidos, por ejemplo la absorción sobre una sustancia absorbidora, la precipitación por el enfriamiento o la separación por destilación. Finalmente se puede conseguir una reacción completa de los reactantes.

10 El tiempo de contacto total más conveniente de la mezcla de reacción con el medio calentador que se calienta por inducción depende de la cinética de la reacción de transesterificación de la presente invención. El tiempo de contacto cuanto más largo se elija más lenta es la correspondiente reacción de transesterificación. Esto se adaptará en cada caso de forma empírica. Como punto de referencia puede servir que preferiblemente la mezcla de reacción atraviese el reactor tubular, una vez o varias veces, con una velocidad tal que el tiempo de contacto total de la mezcla de reacción con el medio calentador calentado por inducción sea del orden de aproximadamente 1 segundo hasta de unas 2 horas. Son imaginables tiempos de contacto más cortos pero son difíciles de controlar. Los tiempos de contacto más largos pueden ser necesarios en el caso de reacciones de transesterificación especialmente lentas de la presente invención, pero alteran considerablemente la rentabilidad del procedimiento.

15 Independientemente de todo ello, si la reacción de transesterificación de la presente invención se lleva a cabo de forma discontinua o continua en un reactor volumétrico, se puede prever que el reactor se diseñe como reactor de presión y la reacción de transesterificación se lleve a cabo a una presión por encima de los 1013 mbar, preferiblemente de cómo mínimo 1,5 bar.

20 En una configuración especial del método conforme a la invención el medio calentador es ferromagnético y presenta una temperatura de Curie del orden de unos 40 hasta unos 250°C, que se elige de manera que la temperatura de Curie no se diferencia en más de 20°C, preferiblemente no en más de 10°C de la temperatura de reacción elegida. Esto conduce a una protección inherente ante un sobrecalentamiento imprevisible. El medio calentador se puede calentar por inducción electromagnética únicamente hasta su temperatura Curie, mientras que a una temperatura que se encuentra por encima no se calienta más por medio del campo alterno electromagnético. De este modo en el caso de una avería en el inductor se puede evitar que la temperatura de la mezcla de reacción de forma imprevisible exceda un valor claramente superior al de la temperatura de Curie del medio calentador. En el caso de que la temperatura del medio calentador caiga por debajo de su temperatura de Curie, se puede calentar de nuevo por inducción electromagnética. Esto conduce a una regulación automática de la temperatura del medio calentador en la zona de la temperatura de Curie y permite también emplear catalizadores de transesterificación lábiles térmicamente con una elevada seguridad del procedimiento, siempre que su temperatura de disgregación se sitúe por debajo de la temperatura de Curie del medio calentador.

30 Se da por sobreentendido que la naturaleza del medio calentador y el diseño del inductor se deben poder adaptar de manera que se pueda realizar el calentamiento deseado de la mezcla de reacción. Una medida crítica de ello es por un lado la potencia del inductor, expresable en vatios, así como la frecuencia del campo alterno producido por el inductor. En principio la potencia debe ser tanto más elevada cuanto mayor sea el volumen o la masa del medio calentador que se va a calentar por inducción. En la práctica la potencia alcanzable está limitada especialmente por la posibilidad de enfriar el generador requerido para el abastecimiento del inductor.

35 Son especialmente apropiados los inductores que crean un campo alterno con una frecuencia del orden de 1 hasta 100 kHz, en particular del orden de 10 hasta 30 kHz. Dichos inductores así como los generadores correspondientes se encuentran en el mercado, por ejemplo los de IFF GmbH en Ismaning (Alemania).

40 Tras realizar la reacción de transesterificación (etapa a) es preferible separar el metal de transición catalizador de la mezcla de reacción. La separación puede realizarse siguiendo la técnica indicada por cada experto, pero se prefiere que sea por filtración y/o centrifugación.

45 Debido a la fácil capacidad separadora del catalizador el éster de ácido cianoacrílico obtenido en el procedimiento conforme a la invención, de fórmula general (I), éste se puede conseguir en forma muy pura, especialmente si se aísla por destilación o cristalización, obteniéndose unidades de producto superiores al 98%.

50 Los ésteres de ácido cianoacrílico así fabricados pueden ser empleados para la adherencia de componentes, en especial para unir componentes eléctricos y/o electrónicos así como para la fabricación de materia adhesiva medicinal para el tratamiento de tejidos cortados quirúrgicamente o seccionados por algún traumatismo.

55 La presente invención se aclara con ayuda de los ejemplos siguientes sin que se limite a ellos

Ejemplos

Sustancias empleadas

5 El tetraisopropiltitanato y el metillitio son adquiridos en Sigma Aldrich y se emplean sin purificación adicional. EL 1-decanol se compra en Merck y se emplea asimismo sin más purificación. El tetracloruro de titanio es destilado a través de cobre previamente a su utilización. Los geles de sílice (sílice 60, 0,04-0,063 mm, abertura de malla 230-400, área superficial específica 500 m²/g) se adquieren en Macherey-Nagel. El 2-cianoacrilato de metilo (CAS 137-05-3) se obtiene en el comercio y debe ser purificado por destilación antes de ser utilizado en el método conforme a la invención.

1. Fabricación de triisopropiltitanato de metilo

15 En un matraz de Schlenk de 100 ml se añadía lentamente a 0°C a Ti (O*i*-Pr)₄ (8,98 ml, 30,0 mmol) en éter dietílico seco (5 ml), TiCl₄ (1,10 ml, 10,0 mmol) y la mezcla resultante se agitaba durante 10 minutos a 0°C. Tras una agitación de 30 minutos a 22°C se añadía el éter dietílico seco (15 ml) y la mezcla se enfriaba a -40°C. A continuación se añadía una solución de MeLi (1,6 M en Et₂O, 25,0 ml, 40.0 mmol) gota a gota. La mezcla amarilla obtenida se agitaba durante 10 minutos a -40°C y luego se calentaba durante 45 minutos a 0°C. Por destilación a presión reducida se podía aislar el triisopropiltitanato de metilo (MeTi(O*i*-Pr)₃).

2. Fabricación del catalizador metálico 1

25 Una suspensión de gel de sílice (6,00 g, secado previo al vacío a 150°C durante 20 horas) en toluol anhidro (30 ml) se mezclaba con una suspensión de MeTi ((O*i*-Pr)₃) (1,44 g, 6.00 mmol) en toluol anhidro (80 ml). La mezcla de reacción resultante se agitaba durante 16 horas a 22°C. El catalizador metálico obtenido 1 se separaba por filtración, se lavaba con toluol y se secaba al vacío durante 24 horas.

3. Reacción de transesterificación

30 Un modelo de reacción a modo de ejemplo se puede extraer de la siguiente publicación: Angew. Chem. 2008, 120, 9083-9086.

Realización general del ensayo

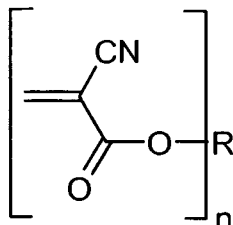
35 Un reactor de vidrio (14 cm de longitud x 9 mm de diámetro interno) se llenaba con bolitas de acero y el catalizador metálico 1 (1,8 g). Tras el lavado del reactor con toluol anhidro (10 ml, velocidad de flujo: 0,5 ml/min) se hacía pasar por el reactor una solución de 2-cianoacrilato de metilo (MCA) (1,01 ml, 10,0 mmol, 10 eq), 1-decanol (0,19 ml, 1,00 mmol, 1 eq.) e hidroquinona (0,005 eq./MCA) y ácido trifluormetanosulfónico (0,001 eq./MCA) en toluol anhidro (10 ml) (velocidad de flujo 0,1-1,0 ml/min), de manera que el reactor se calentaba a aproximadamente 90°C por medio de un dispositivo calentador inductor (frecuencia de campo 20 kHz, 310 Promille). Seguidamente se enjuagaba el reactor con toluol anhidro (5 ml a 0,2 ml/min, luego 10 ml a 0,4 ml/min) y la solución obtenida se concentraba en el vacío. La distribución del reactor se analizaba por medio de métodos de espectroscopia NMR.

45 Mediante el procedimiento conforme a la invención se podía aislar 2-cianoacrilato de decilo con un buen rendimiento y el producto obtenido únicamente presentaba un porcentaje mínimo en productos secundarios.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de al menos un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (I),

5

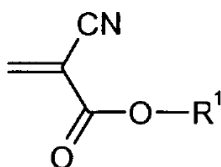


Fórmula (I)

que comprende las etapas:

10

a) Transesterificación de al menos un éster de ácido 2-cianoacrílico de fórmula general (II),



Fórmula (II)

15

donde R¹ es un radical alquilo ramificado o no ramificado con 1 hasta 6 átomos de carbono, con al menos un alcohol de fórmula general (III),



20

en presencia de al menos un metal de transición catalizador que se forma por reacción de al menos un materia soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de un metal de transición y

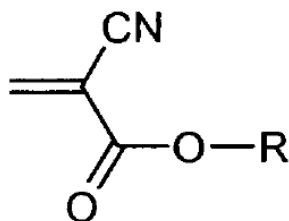
b) Aislamiento del éster de ácido cianoacrílico obtenido en la etapa a) de fórmula general (I),

25

donde n es un número entero de 1 hasta 6 y R es un radical n-valente que comprende de 1 hasta 100 átomos de carbono.

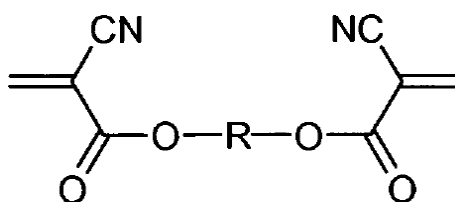
2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, que se caracteriza por que el éster del ácido cianoacrílico de fórmula general (I) se elige de los monoésteres de ácido cianoacrílico de fórmula general (Ia),

30



Fórmula (Ia)

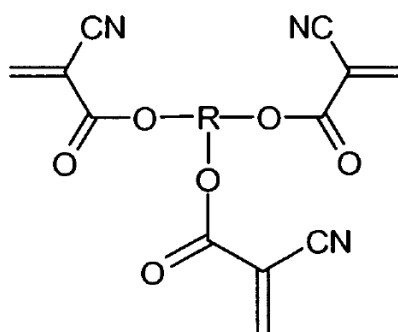
y/o de los ésteres del ácido biscianoacrílico de fórmula general (Ib),



Fórmula (Ib)

35

y/o de los ésteres del ácido triscianoacrílico de fórmula general (Ic),



Fórmula (Ic)

Donde el radical R comprende de 1 hasta 100 átomos de carbono.

5 **3.** Procedimiento conforme a una o ambas de las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por, que el radical R en la fórmula (I), fórmula (Ia), fórmula (Ib), fórmula (Ic) y/o fórmula (III) comprende una cadena C₃ hasta C₁₀₀, que está interrumpida por al menos un átomo de oxígeno.

10 **4.** Procedimiento conforme a una o ambas de las reivindicaciones 1 y 2, que se caracteriza por, que el radical R en la fórmula (I), fórmula (Ia), fórmula (Ib), fórmula (Ic) y/o fórmula (III) comprende 3 hasta 18 átomos de carbono enlazados unos con otros.

15 **5.** Procedimiento conforme a al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 4, que se caracteriza por, que el éster del ácido 2-cianoacrílico de la fórmula general (II) se elige del 2-cianoacrilato de metilo y del acrilato del ácido 2-ciano etilo.

6. Procedimiento conforme a una de las reivindicaciones 1 hasta 5, que se caracteriza por, que el material soporte que contiene grupos hidroxilo se elige del óxido de aluminio, dióxido de silicio, polvo de cuarzo, gel de sílice, arcilla, zeolitas, óxido de zirconio, óxido de titanio, óxido de torio o bien óxido de magnesio.

20 **7.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 6, que se caracteriza por, que el alcóxido del metal de transición se elige de los compuestos de fórmula general (IV),



25 donde a equivale a 3, 4 ó 5, u es 0, 1 o bien 2, M es un metal de transición, R³ es un grupo alquilo C1-20 sustituido, lineal o ramificado o bien un grupo arilo C6-12 sustituido y R⁴ es un grupo alquilo C1-4 sustituido, lineal o ramificado.

30 **8.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 7, que se caracteriza por, que al menos un metal de transición en un alcóxido de metal de transición se elige del titanio, zirconio, hierro, zinc, hafnio o vanadio.

9. Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8, que se caracteriza por, que el alcóxido del metal de transición se elige de los alcóxidos de titanio.

35 **10.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 9, que se caracteriza por, que el metal de transición catalizador se obtiene por reacción de al menos un material soporte que contiene grupos hidroxilo con al menos un alcóxido de metal de transición, por lo que el producto de la reacción está expuesto seguidamente en presencia de oxígeno a temperaturas de 150 hasta 800°C.

40 **11.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 10, que se caracteriza por, que existe al menos un metal de transición catalizador en una cantidad de 0,001 hasta un 10% en peso, respecto a la cantidad total del éster del ácido 2-cianoacrílico de fórmula general (II).

45 **12.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 11, que se caracteriza por, que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un inhibidor de la polimerización por radicales y/o al menos un ácido en forma de gas.

50 **13.** Procedimiento conforme al menos una de las reivindicaciones 1 hasta 12, que se caracteriza por, que la reacción de transesterificación (etapa a) se lleva a cabo por calentamiento de una mezcla de reacción en un reactor en presencia de al menos un metal de transición catalizador conforme a la reivindicación 1, por lo que la mezcla de reacción comprende al menos un éster de ácido cianoacrílico de fórmula general (II) y al menos un alcohol de fórmula general (III) y se encuentra en contacto con un medio calentador sólido calentable por inducción electromagnética, que se encuentra dentro del reactor y que se calienta por inducción electromagnética con ayuda de un inductor.

14. Procedimiento conforme a la reivindicación 13, que se caracteriza por, que el medio calentador se elige de virutas, cables, mallas, lana, membranas, fritas, materiales de relleno y partículas, preferiblemente de cuerpos sólidos conductores eléctricamente y/o magnetizables, a base de partículas, donde las partículas tienen un tamaño de partícula medio del orden de 1 hasta 1000 nm.

5 **15.** Procedimiento conforme a la reivindicación 14, que se caracteriza por, que el medio calentador se elige de los cuerpos sólidos magnetizables a base de partículas, donde cada partícula tiene un núcleo de un material magnetizable, que está rodeado por un material no magnético.