

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 462 945**

51 Int. Cl.:

C07C 213/06 (2006.01)

C07C 231/02 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

C07C 233/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2008 E 08726963 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014 EP 2137134**

54 Título: **Proceso para preparar un monómero de (met)acrilamida**

30 Prioridad:

23.03.2007 US 919734 P

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

26.05.2014

73 Titular/es:

**SOLVAY USA INC. (100.0%)
8 Cedar Brook Drive
Cranbury, NJ 08512, US**

72 Inventor/es:

LIU, LEO ZHAQUING

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 462 945 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

Proceso para preparar un monómero de (met)acrilamida

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un proceso para preparar un monómero de (met)acrilamida.

Antecedentes de la invención

10 Se conoce la producción de monómeros de (met)acrilamida, tal como dimetilaminopropilmetacrilamida ("DMAPA"), por medio de aminólisis de un éster de (met)acrilato en presencia de un catalizador, pero las reacciones secundarias que compiten producen aductos de Michael y normalmente un rendimiento menor del producto de DMAPMA. El problema de las reacciones secundarias que compiten se ha abordado por medio de craqueo del aducto a temperatura elevada con el fin de recuperar DMAPMA, como se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.287.363, o mediante la búsqueda de una reducción de la cantidad de aductos no deseados por medio del uso de un gran exceso de éster de (met)acrilato, como se describe en la patente de Estados Unidos N°. 4.206.143 y en el documento DE 228162516. El craqueo del aducto es tedioso y puede tener como resultado un rendimiento bajo debido a la polimerización a la temperatura de craqueo. En el último proceso, la necesidad de recuperar el éster en exceso que no ha reaccionado a partir de la mezcla de producto y la utilización ineficaz del volumen del reactor tienen como resultado un coste muy elevado de producto monomérico de (met)acrilamida.

25 El documento US 4.206.143 se refiere a un método para preparar acrilamidas N-sustituidas o metacrilamidas N-sustituidas usando una cantidad catalítica de un óxido de dialquil estaño.

El documento US 2005/0176911 se refiere a monómeros de (met)acrilamida que contienen funcionalidades hidroxilo y de silicona y polímeros preparados a partir de los mismos.

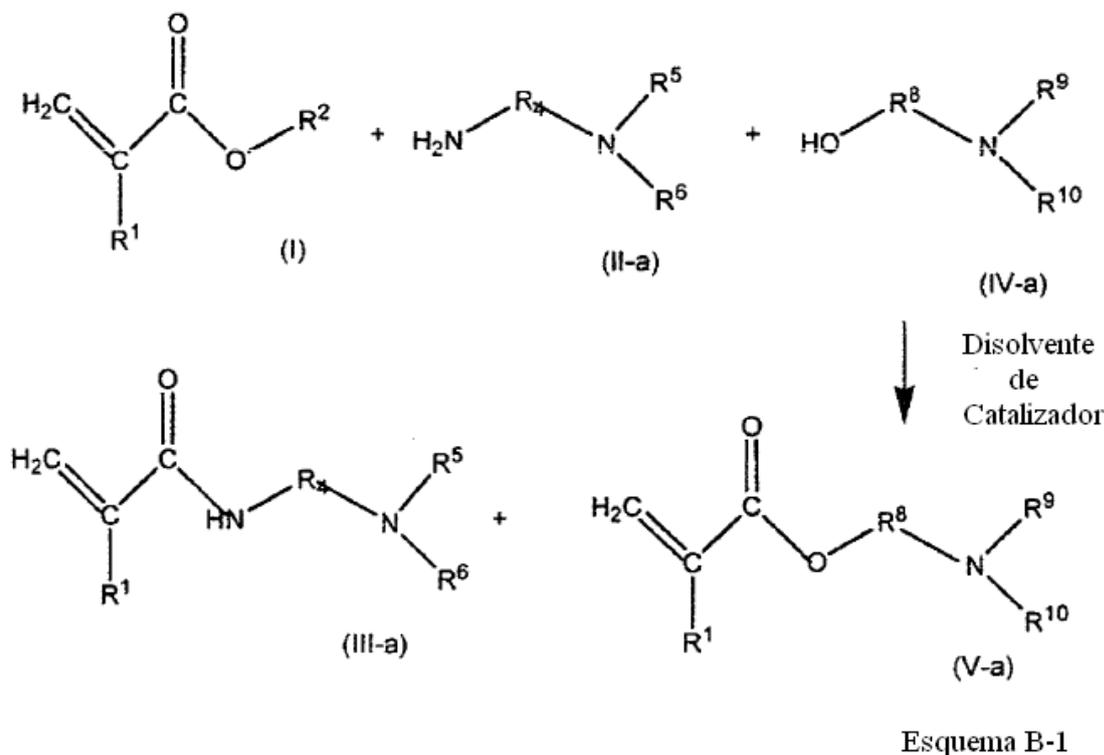
30 El documento EP 0 362 119 se refiere a un proceso para la síntesis catalizada de acrilamidas N-sustituidas o metacrilamidas usando un inhibidor de polimerización que contiene un grupo nitroxilo con impedimento estérico.

35 El documento GB 2 100 732 se refiere a un proceso para la preparación de amidas de ácido acrílico o metacrílico que comprende hacer reaccionar ésteres de ácido acrílico o metacrílico con aminas en presencia de metales catalíticos del grupo IV, plomo, cinc y/o tántalo.

En la técnica resulta necesaria una ruta más apropiada y/o de menor coste para los monómeros de (met)acrilamida.

Sumario de la invención

40 En un primer aspecto, la presente invención va destinada a un método para preparar un monómero de (met)acrilamida, que comprende hacer reaccionar un éster de (met)acrilato (I) con una mezcla de un compuesto (IIa) amino funcional y un alcohol (IV-a) en un disolvente orgánico que comprende un alcohol (IV-a) y en presencia de un catalizador de transesterificación, para formar una mezcla producto de un monómero de (met)acrilamida (III-a) y uno o más co-productos de (met)acrilato (V-a), de acuerdo con el Esquema B-1:



donde

R^1 es H o alquilo (C_1-C_4),

R^2 es un grupo de hidrocarburo alifático o aromático,

R^4 es un grupo de enlace divalente, que puede estar opcionalmente sustituido en uno o más átomos de carbono o interrumpido en uno o más puntos por heteroátomos,

R^5 y R^6 son cada uno, de forma independiente, alquilo o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo heterocíclico saturado o insaturado, que puede opcionalmente comprender átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales y que puede estar sustituida opcionalmente en uno o más átomos de anillo con alquilo u oxígeno,

R^8 es un grupo de unión divalente, y

R^9 y R^{10} son cada uno, de forma independiente, alquilo, o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo heterocíclico saturado o insaturado, que puede opcionalmente comprender átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales que puede estar opcionalmente sustituida en uno o más de los átomos de anillo por alquilo u oxígeno.

Descripción detallada de la invención

Según se usa en el presente documento, la terminología " (C_x-C_y) " en referencia a un grupo orgánico, donde x e y son cada uno números enteros, indica que el grupo puede contener de x átomos de carbono a y átomos de carbono por grupo.

Según se usa en el presente documento, el término "(met)acrílico" significa acrílico, metacrílico o una mezcla de acrílico y metacrílico.

Según se usa en el presente documento, el término "alquilo" significa un grupo hidrocarburo ramificado o de cadena lineal saturado monovalente, más normalmente un grupo hidrocarburo (C_1-C_6) saturado monovalente, tal como por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, t-butilo, pentilo o n-hexilo.

Según se usa en el presente documento, el término "alquileno" significa un grupo de hidrocarburo ramificado o de cadena lineal saturado bivalente, más normalmente un grupo de hidrocarburo (C_1-C_6) saturado divalente, tal como por ejemplo, metileno, dimetileno, trimetileno.

Como se ha reseñado anteriormente, se conoce la realización de aminólisis de un éster (met)acrílico usando un exceso del éster. Los inventores han descubierto que una parte del reaccionante del éster se puede sustituir parcialmente por un disolvente inerte, tal como xileno, sin sacrificar el tiempo de reacción y el rendimiento, reduciendo de este modo la cantidad de reactante. El disolvente también proporciona una temperatura de reacción

más elevada y, opcionalmente, la capacidad para reducir el contenido de agua de la mezcla de reacción.

Disolventes orgánicos no polares apropiados incluyen disolventes orgánicos que son inertes o sustancialmente inertes en las condiciones de reacción anticipadas e incluyen, disolventes de hidrocarburo aromático, por ejemplo, xileno, benceno, tolueno, disolventes de hidrocarburo alifático lineal, tal como hexano, decano, undecano y dodecano, líquidos minerales, e hidrocarburos cíclicos, tales como ciclohexano y cicloheptano.

En una realización, la reacción se lleva a cabo en 1 a 200 partes en peso ("pep"), más normalmente desde 10 a 100 pep de disolvente orgánico por cada 100 pep de la carga total de éster (met)acrílico.

En una realización, la reacción se lleva a cabo usando una cantidad total desde 0,1 hasta, pero sin incluir, 1,0 mol, más normalmente, desde 0,25 hasta 0,75 mol, de compuesto de amina por mol de compuesto de éster (met)acrílico.

Los reaccionantes se pueden introducir cada uno en la mezcla de reacción como una o más partes discretas o como corrientes de alimentación en la mezcla de reacción durante el curso de la reacción, o como una de sus combinaciones, por ejemplo, como una etapa inicial de una primera parte seguida de una alimentación de la parte restante.

En una realización, se mezcla toda la carga de compuesto de éster (met)acrílico con el disolvente orgánico antes de la adición del compuesto de amina y posteriormente se alimenta la carga del compuesto de amina en la mezcla de reacción con el tiempo, normalmente durante un período de tiempo de 1 a 5 horas, más normalmente durante un período de 2 a 4 horas. Se piensa que el mantenimiento de la baja proporción de compuesto de amina con respecto a éster (met)acrílico se opone a las reacciones secundarias no deseadas, tal como la adición de Michael. No obstante, un tiempo de reacción prolongado aumenta el tiempo de proceso y potencialmente permite que tenga lugar la polimerización no deseada de los contenidos de la mezcla de reacción.

Los catalizadores de transesterificación apropiados se conocen en la técnica e incluyen, por ejemplo, compuestos de organoestaño, organocirconio y organotitanio, tales como óxidos de dialquilestaño, compuestos de dialquildialcoxiestaño, compuestos de tetrametoxiestaño, compuestos bis-(dialquilamino)-dialquilestaño, y compuestos de tetraalquiltitanato, tales como tetraisobutiltitanato, así como también mezclas de dichos catalizadores. Normalmente, el catalizador es un catalizador de óxido de dialquilestaño, más normalmente un óxido de dibutilestaño, y/o óxido de dioctilestaño.

En una realización, la mezcla de reacción comprende desde un 0,01 hasta un 10 por ciento en peso ("% en peso"), más normalmente desde un 1 a un 5 % en peso de catalizador de transesterificación.

En una realización, la reacción de transesterificación se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura desde 10 °C hasta 150 °C, más normalmente desde 50 °C hasta 120 °C. Normalmente, la reacción se lleva a cabo durante un tiempo de reacción desde 2 a 10 horas, más normalmente desde 4 a 6 horas.

En una realización, la mezcla de reacción para preparar el monómero de (met)acrilamida comprende además un inhibidor de polimerización, tal como compuestos de hidroquinona, fenotiazina, o una de sus mezclas, para inhibir la polimerización de reactante de éster (met)acrílico y/o monómero producto durante la síntesis del monómero de amino(met)acrilamida. Compuestos de hidroquinona apropiados incluyen, por ejemplo, hidroquinona y metilhidroquinona.

En una realización, la reacción para preparar el monómero de (met)acrilamida se lleva a cabo con una purga de aire para inhibir la polimerización del reactante de éster (met)acrílico y/o el monómero de producto durante la síntesis del monómero de amino (met)acrilamida.

En una realización, R^2 es un grupo hidrocarburo alifático o aromático seleccionado entre alquilo (C_1-C_4).

En una realización, R^4 es un grupo de enlace divalente seleccionado entre alquileno (C_1-C_6) que puede estar opcionalmente sustituido con uno o más átomos de carbono o interrumpido en uno o más puntos por heteroátomos.

En una realización, R^5 y R^6 son cada uno, de forma independiente, alquilo seleccionado entre alquilo (C_1-C_6), o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo heterocíclico saturado o insaturado, que puede comprender opcionalmente un átomo de nitrógeno de miembro de anillo adicional y que puede estar opcionalmente sustituido en uno o más átomos de anillo por alquilo u oxígeno.

En una realización, R^5 y R^6 se condensan para formar una estructura de anillo heterocíclico monocíclico saturado o insaturado, que puede comprender opcionalmente átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales, tales como, por ejemplo, grupo pirrolidinilo, pirrolinilo, pirrolilo, imidazolidinilo, imidazolilo, pirazolidinilo, piperidinilo, piperazinilo, pirazolilo, piridinilo, pirazinilo, pirimidinilo o piridazinilo.

En una realización, R^5 y R^6 se condensan para formar una estructura de anillo heterocíclico monocíclico saturado o insaturado que puede comprender opcionalmente átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales, que está

sustituída en uno o más de los átomos de anillo con alquilo u oxígeno, tal como, por ejemplo, 1-(2-aminoetil)2-imidazolidinona.

5 El compuesto de alcohol (IV-a) y el co-producto (V-a) sirven cada uno como disolventes para la reacción de éster de (met)acrilato (I) y el compuesto amino-funcional (II-a), y sirven para rebajar la proporción de compuesto aminofuncional (II-a) con respecto a éster de (met)acrilato (I), oponiéndose de este modo a la formación de un sub-producto de adición de Michael no deseado de compuesto amino-funcional (II-a).

10 El compuesto amino-funcional (II-a) y el alcohol (IV-a) están seleccionados con el fin de proporcionar un co-producto de (met)acrilato (V-a) que se pueda separar fácilmente del producto (III-a) monomérico de (met)acrilamida. En una realización, los compuestos amino (II-a) y el alcohol (IV-a) están seleccionados para proporcionar un producto (III-a) monomérico de (met)acrilamida y un co-producto de (met)acrilato (IV-a) que tengan puntos de ebullición que son suficientemente diferentes, por ejemplo, mayores o iguales a 10 °C, más normalmente mayores o iguales a 20 °C, para que se puedan separar fácilmente por medio de destilación.

15 La mezcla de reacción puede incluir cualquier proporción de compuesto amino funcional (II-a): alcohol (IV-a). En una realización, la cantidad total de compuesto amino funcional (II-a) comprende una cantidad mayor o igual de un 10 % en moles, más normalmente una cantidad mayor o igual de un 60 % en moles de la cantidad de compuesto de alcohol (IV-a).

20 En una realización, R^8 es un grupo de enlace divalente seleccionado entre alquileo (C_1-C_6) que puede estar opcionalmente sustituido en uno o más átomos de carbono o interrumpido en uno o más puntos por heteroátomos.

25 En una realización, R^9 y R^{10} son cada uno, de forma independiente, alquilo seleccionado entre alquilo (C_1-C_6) o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo cíclico heterocíclico saturado o insaturado, que puede opcionalmente comprender átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales y que puede estar opcionalmente sustituida en uno o más de los átomos de anillo por alquilo u oxígeno.

30 En una realización, se prepara una mezcla de productos transesterificados llevando a cabo una reacción de acuerdo con el Esquema B-1, donde

R^1 es H o metilo, y

R^2 es metilo,

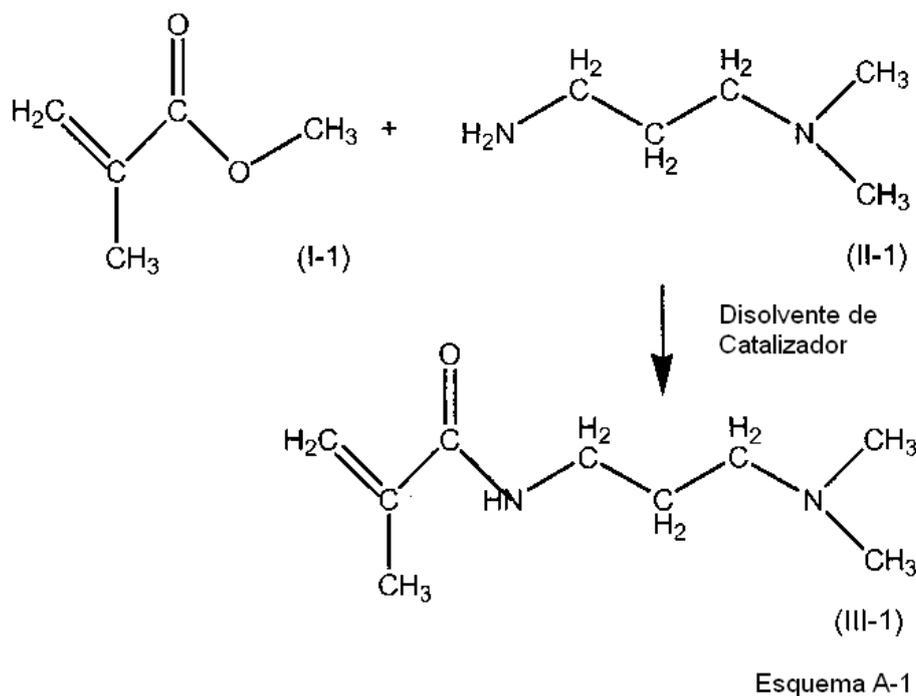
R^4 y R^8 son cada uno, de forma independiente, alquileo (C_1-C_6)

35 R^5 , R^6 , R^9 y R^{10} son cada uno, de forma independiente, alquilo (C_1-C_6).

En una realización, $R^9 = R^5$ y $R^{10} = R^6$.

Ejemplos Comparativos 1-5

40 En los procesos de los Ejemplos Comparativos 1 a 5, se preparó un monómero de metacrilamida (III-1) de acuerdo con el Esquema A-1:



5 haciendo reaccionar un éster metacrílico (I-1) con un compuesto de amina (II-1) en un disolvente y en presencia de un catalizador de transesterificación, como se describe a continuación. Para cada uno de los Ejemplos Comparativos 1-5, las cargas materiales se listan a continuación en la TABLA I - Parte A y los resultados se listan a continuación en la TABLA I - Parte B.

10 En el proceso del Ejemplo Comparativo 1, se introdujeron 20 g de xileno, 62,7 g de metacrilato de metilo (MMA, Aldrich) y 0,31 g de fenotiazina (PTZ) en un matraz de 500 ml, equipado con un termómetro, entrada de gas, puerto de adición, agitador magnético y columna de destilación de 5-placas que tenía en la parte superior una cabeza de destilación conectada a un condensador. Se calentó la mezcla hasta reflujo con una purga de aire seco muy lenta. Cuando la temperatura del lote alcanzó 70 °C, se añadieron 2,81 g de óxido de dibutilestaño (Bu₂SnO, Eurecat 9555 de Crompton). Se continuó el calentamiento. Cuando el lote comenzó a ebullición a 103 °C, se añadieron rápidamente 8,0 g de dimetilaminopropilamina (DMAPA de BASF). El destilado comenzó a salir después de 20 minutos y en 30 minutos el lote se encontró libre de catalizador insoluble y transparente. Posteriormente, se añadieron 33,0 g de DMAPA durante 3 horas y se permitió que la temperatura del lote aumentara hasta 140 °C. Se recogió el destilado. Tras la adición, se mantuvo el lote a 140-150 °C durante dos horas. Se recogieron un total de 20 gramos de azeótropo de metanol/metacrilato. Nótese que se recogió poco destilado 30 minutos después de la adición de DMAPA, lo que indicó que la reacción estaba casi completada. Se destilaron el metacrilato de metilo restante y el xileno a vacío hasta que la temperatura del lote disminuyó hasta 135 °C a -17,5 pulgadas (444,50 mm) de Hg. Se recogió un total de 29 g de destilado, que se podría reciclar, y se dejaron 74,2 g residuales en el reactor. El análisis de HPLC mostró 89,7 % de DMAPMA y 2,0 % de ácido metacrílico. Esto sumó 97,4 % de rendimiento a partir de DMAPA (Ej # 1, Tabla 1).

25 Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo Comparativo 2 de acuerdo con el descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se alimentó DMAPA de manera menos uniforme, y se permitió una fluctuación de la velocidad. Se obtuvo un rendimiento similar al del Ejemplo Comparativo 1.

30 Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo Comparativo 3 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que no se usó disolvente. Se obtuvo un rendimiento ligeramente menor.

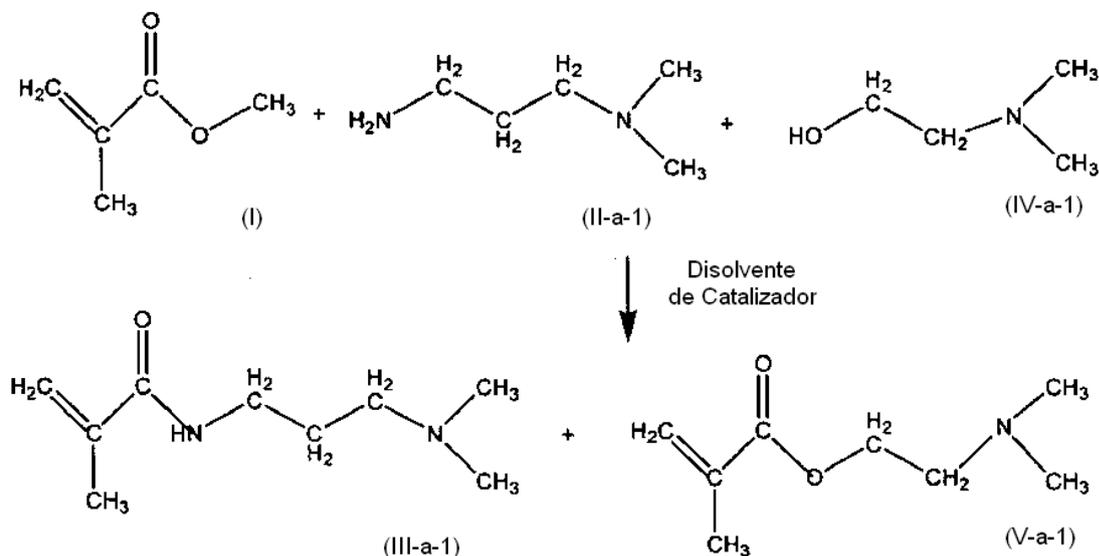
35 Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo Comparativo 4 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se usó una mezcla de hexano y xileno como disolvente. Se llevó a cabo la adición de DMAPA durante 2 horas y se destiló hexano durante la etapa preliminar de la reacción. Se obtuvo un rendimiento similar al del Ejemplo Comparativo 1.

40 Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo Comparativo 5 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se usaron más xileno como disolvente y menos catalizador de óxido de dibutil estaño. Se llevó a cabo la adición de DMAPA durante 1,5 horas. Se obtuvo un rendimiento similar al del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplos 6-11

En los procesos de los Ejemplos 6 a 11, se preparó un monómero de metacrilamida (III-a-1) de acuerdo con el Esquema B-2:

5



Esquema B-2

haciendo reaccionar un éster metacrílico (I-1) con un compuesto de amina (II-a-1) en un compuesto de alcohol (IV-a-1) como disolvente y en presencia de un catalizador de transesterificación, como se describe a continuación. Para cada uno de los Ejemplos 6-11, las cargas materiales se listan a continuación en la TABLA 1 - Parte A y los resultados se listan en la TABLA I - Parte B.

10

En el proceso del Ejemplo 6, se introdujeron 206,7 g de metacrilato de metilo (Aldrich) y 0,3 g de fenotiazina en un matraz de 500 ml, equipado con un termómetro, entrada de gas, puerto de adición, agitador magnético y columna de destilación de 5-placas que tenía en la parte superior una cabeza de destilación conectada con un condensador. Se calentó la mezcla hasta reflujo con una purga de aire seco muy lenta. Cuando la temperatura del lote alcanzó 70 °C, se añadieron 5,01 g de óxido de dibutilestaño (Eurecat 9555 de Crompton). Se continuó el calentamiento. Cuando el lote comenzó a ebullición a 101 °C, se añadieron rápidamente 11,8 g de dimetiletanolamina (DMEA de BASF). El destilado comenzó a salir después de 15 minutos y el lote se encontró libre de catalizador insoluble y transparente. Posteriormente, se añadieron 35,3 g de DMEA durante 45 minutos y se permitió que la temperatura del lote aumentara. Se recogió el destilado. Tras finalizar el DMEA, se añadieron 0,35 g de Tyzor TPT, se mantuvo el lote a reflujo a 103-107 °C durante una hora y posteriormente se añadieron 53,34 g de DMAPA durante 90 minutos. Se continuó para recoger el destilado a 60-65 °C y para permitir que la temperatura de reacción aumentara. Tras la adición, se mantuvo el lote a 120-150 °C durante tres horas. La temperatura del lote aumentó de forma gradual. Se recogieron un total de 57 gramos de azeótropo de metanol/metacrilato. Se destiló el metacrilato de metilo restante a vacío hasta que la temperatura del lote disminuyó hasta 130 °C - 17,5 pulgadas (444,50 mm) de Hg. Se recogió un total de 63,5 g del destilado, que se reciclaría. El análisis de HPLC mostró 185 gramos residuales que contenían un 45,4 % de DMAPMA, un 41,9 % de metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAMEA) y un 1,6 % de ácido metacrílico. Esto sumó un 95 % de rendimiento para DMAPMA a partir de DMAPA y un 94 % para DMAEMA a partir de DMEA (Ej. #6).

30

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo 7 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo 6, exceptuando que se usó óxido de dibutilestaño de Aldrich como catalizador de transesterificación.

35

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo 8 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo 6, exceptuando que se usó óxido de dioctilestaño (Eurecat DOTO, Crompton) como catalizador de transesterificación.

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo 9 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo 7, exceptuando que se recicló parte del MMA procedente de las reacciones previas.

40

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo 10 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo 7, exceptuando que se usó una pequeña cantidad de hexano para retirar cualquier cantidad residual de agua del sistema. Se observó un rendimiento ligeramente mejor.

Se llevó a cabo el proceso del Ejemplo 11 de acuerdo con lo descrito anteriormente para el proceso del Ejemplo 6.

TABLA I - Parte A

| Ej. # | Cargas (pep) | | | | | | | |
|-------|--------------|--------|-------|------------|------|------|-------|-------|
| | Hexano | Xileno | MMA | PTZ/MEHQ | CAT | TPT | DMAPA | DMEA |
| 1* | 0 | 20,0 | 62,7 | 0,31/0 | 2,81 | 0 | 41,0 | 0 |
| 2* | 0 | 20,0 | 60,0 | 0,31/0 | 2,80 | 0 | 40,9 | 0 |
| 3* | 0 | 0 | 80,1 | 0,32/0 | 2,80 | 0 | 40,9 | 0 |
| 4* | 27 | 75,2 | 101,2 | 0,30/0 | 3,45 | 0 | 51,8 | 0 |
| 5* | 0 | 96,3 | 95,7 | 0,10/0,097 | 2,86 | 0,60 | 48,8 | 0 |
| 6 | 0 | 0 | 206,7 | 0,30/0 | 5,01 | 0,35 | 53,3 | 47,1 |
| 7 | 0 | 0 | 200,0 | 0,25/0 | 4,67 | 0,35 | 57,48 | 44,60 |
| 8 | 0 | 0 | 200 | 0,25/0,16 | 3,50 | 0 | 54,6 | 44,48 |
| 9 | 0 | 0 | 200 | 0,40/0 | 3,11 | 0,20 | 51,0 | 47,0 |
| 10 | 10,4 | 0 | 201,7 | 0,25/0,16 | 5,05 | 0,30 | 51,00 | 47,30 |
| 11 | 0 | 0 | 119,7 | 0,14/0,11 | 3,02 | 0,25 | 31,0 | 27,7 |

* Ejemplo Comparativo

5

TABLA I - Parte B

| Ej. # | Descarga | | Rendimiento DMAPMA (%) | | Rendimiento DMAEMA (%) | | MMA (%) |
|-------|----------|---------|------------------------|------|------------------------|------|---------|
| | < 90° C | > 90° C | HLPC | dist | HPLC | Dist | |
| 1* | 19,6 | 28,9 | 97,4 | -- | -- | -- | 2,0 |
| 2* | 16,5 | 27,3 | 96,9 | -- | -- | -- | 2,3 |
| 3* | 18,8 | 24,1 | 95,2 | -- | -- | -- | 2,6 |
| 4* | 61,1 | 77,0 | 96,9 | 97,4 | -- | -- | 1,7 |
| 5* | 43,5 | 113,0 | -- | 93,0 | -- | -- | -- |
| 6 | 57,3 | 63,5 | 94,9 | -- | 93,6 | -- | 1,6 |
| 7 | 73,7 | 39,0 | 90,0 | -- | -- | 87,3 | 1,5 |
| 8 | 60,0 | 51,0 | -- | 84,4 | -- | 86,1 | 0,1 |
| 9 | 59,3 | 55,5 | -- | 100 | -- | 82,5 | < 0,6 |
| 10 | 42,0 | 75,6 | -- | 99,6 | -- | 92,3 | 1,5 |
| 11 | 19,6 | 47,7 | -- | 99,2 | -- | 87,0 | -- |

* Ejemplo Comparativo

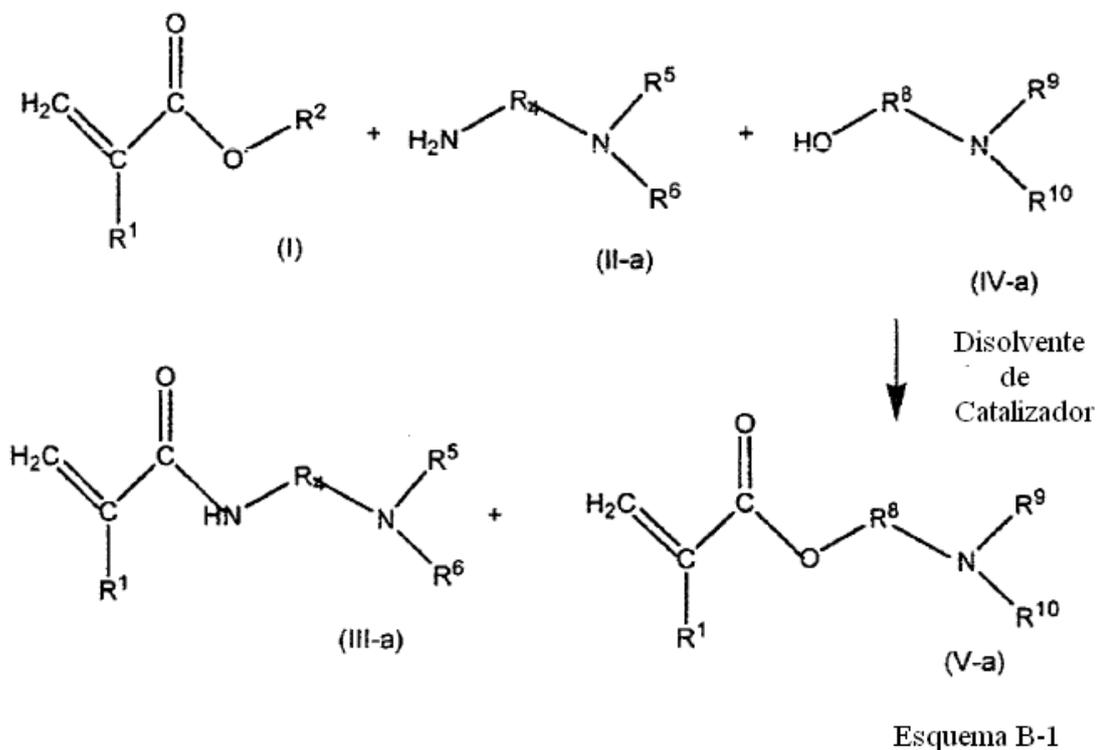
Ejemplo 12.

- 10 Se mezcló destilado de DMAPMA procedente de las reacciones anteriores, que contenía catalizadores de organoestaño insolubles en agua y 170,0 g de de ácido metacrílico (MMA) de 1300 ppm con 2 g de NaOH de un 25 % y 0,05 g de fenotiazina. Se sometió la mezcla a destilación de vacío. Se recogió el destilado a 91-93 °C y -30,3 pulgadas (769,62 mm) de Hg para dar lugar a 105 g de DMAPMA puro (un 91 % de rendimiento) que no contenía MAA insoluble en agua y no detectable (< 10 ppm) por medio de análisis de HPLC.

15

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un monómero de (met)acril amida, que comprende hacer reaccionar un éster de (met)acrilato (I) con una mezcla de compuesto amino-funcional (IIa) y un alcohol (IV-a) en un disolvente orgánico que comprende un alcohol (IV-a) y en presencia de un catalizador de transesterificación, para formar una mezcla de producto de un monómero de (met)acrilamida (III-a) y uno o más co-productos de (met)acrilato (V-a), de acuerdo con el esquema de reacción B-1:



10 donde

- 15 R^1 es H o alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$),
 R^2 es un grupo de hidrocarburo alifático o aromático,
 R^4 es un grupo de enlace divalente, que puede estar opcionalmente sustituido en uno o más átomos de carbono o interrumpido en uno o más puntos por heteroátomos,
 R^5 y R^6 son cada uno, de forma independiente, alquilo o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo heterocíclico saturado o insaturado,
 20 que puede opcionalmente comprender átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales y que puede estar sustituida opcionalmente en uno o más átomos de anillo con alquilo u oxígeno,
 R^8 es un grupo de unión divalente, y
 R^9 y R^{10} son cada uno, de forma independiente, alquilo, o se pueden condensar para formar, con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, una estructura de anillo heterocíclico saturado o insaturado, que puede
 25 opcionalmente comprender átomos de nitrógeno de miembro de anillo adicionales que puede estar opcionalmente sustituida en uno o más de los átomos de anillo por alquilo u oxígeno.

30 2. El método de la reivindicación 1, donde el disolvente orgánico además comprende un disolvente orgánico seleccionado entre disolventes de hidrocarburo aromático, disolventes de hidrocarburo alifático lineal e hidrocarburos cíclicos.

3. El método de la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo de 1 a 200 partes en peso de disolvente orgánico por cada 100 partes en peso de la carga total de éster (met)acrílico.

35 4. El método de la reivindicación 1, donde la reacción se lleva a cabo usando una cantidad total desde 0,1 hasta, pero sin incluir, 1,0 mol de compuesto de amina por mol de compuesto de éster (met)acrílico.

5. El método de la reivindicación 1, donde la mezcla de reacción comprende desde un 0,01 hasta un 10 % en peso del catalizador de transesterificación.

6. El método de la reivindicación 1, donde:

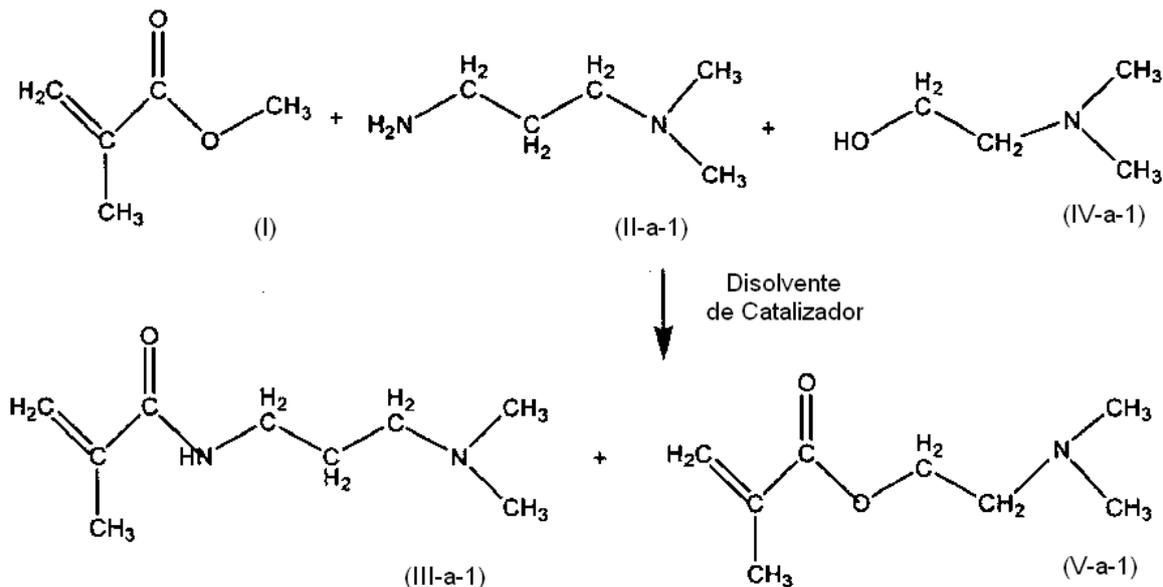
R¹ es H o metilo, y

R² es metilo,

5 R⁴ y R⁸ son cada uno, de forma independiente, alquileo (C₁-C₆), y
R⁵, R⁶, R⁹ y R¹⁰ son cada uno, de forma independiente, alquilo (C₁-C₆).

7. El método de la reivindicación 6, donde R⁹ = R⁵ y R¹⁰ = R⁶.

10 8. El método de la reivindicación 1, donde se prepara una mezcla de producto de un monómero de metacrilamida (III-a-1) y un co-producto de metacrilato de acuerdo con el Esquema B-2:



Esquema B-2

15 haciendo reaccionar un éster de metacrilato (I) con un compuesto amino-funcional (II-a-1) y un alcohol (IV-a-1).

9. El método de la reivindicación 1, donde R⁸ es un grupo de enlace divalente seleccionado entre alquileo (C₁-C₆) que puede opcionalmente estar sustituido en uno o más átomos de carbono o interrumpido en uno o más puntos por heteroátomos.