

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 505 342**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2008 E 08750179 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.07.2014 EP 2162419**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol**

30 Prioridad:

05.07.2007 DE 102007031473

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

09.10.2014

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**KNEBEL, JOACHIM;
SCHÜTZ, THORBEN;
PROTZMANN, GUIDO;
TRAUTHWEIN, HARALD;
LAUSTER, GÜNTHER;
KEHR, THOMAS;
KÖLBL, GERHARD y
WESTHÄUSER, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 505 342 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 preparación de dimetacrilato de etilenglicol

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol.

Dimetacrilato de etilenglicol es un monómero ampliamente conocido y utilizado, el cual se emplea, en particular, para la reticulación. De manera correspondiente se conocen múltiples métodos para obtener estos compuestos. A ellos pertenecen, en particular, reacciones de transesterificación, en las cuales se hace reaccionar metacrilato de metilo con etilenglicol. Para la mejora del rendimiento y de la selectividad de la reacción pueden emplearse diferentes catalizadores.

Por ejemplo, el documento DE 28 05 702 describe la preparación de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Para la catálisis de las reacciones descritas pueden emplearse, en particular, compuestos que contienen zirconio y/o calcio. A los catalizadores particularmente adecuados pertenece, en particular, acetilacetato de zirconio. Las reacciones conducen a elevados rendimientos de aprox. 97%, referido al alcohol empleado. Sin embargo, es desventajoso que el catalizador sólo pueda ser separado con mucha dificultad de la mezcla de reacción y, en especial con etilenglicol como participante en la reacción, no muestre efecto alguno.

20 Un procedimiento para la separación de este catalizador se expone ciertamente en el documento DE 199 40 622, pero el procedimiento es relativamente caro en su realización.

Además de ello, pueden emplearse ácidos o bases con el fin de catalizar la transesterificación. Reacciones de este tipo se exponen, por ejemplo, en los documentos CN 1355161, DE 34 23 443 o EP-A-0 534 666. En el caso de emplear estos catalizadores debe contarse, no obstante, con reacciones secundarias tales como, por ejemplo, la reacción de Michael que reduce tanto la pureza del dimetacrilato de etilenglicol deseado como también el rendimiento. A los catalizadores de carácter básico pertenece, en particular, amida de litio tal como se expone a modo de ejemplo en los documentos DE 34 23 443, CA 795814 y US 6.194.530. Sin embargo, no se describe la combinación de amida de litio con otros catalizadores.

30 El documento EP-A-1 231 202 da a conocer la transesterificación de ésteres del ácido (met)acrílico en presencia de cloruro de litio y cianato de sodio como sistema de catalizador.

35 Considerando el estado conocido de la técnica, era entonces misión de la presente invención habilitar un procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol, en el que el producto pueda obtenerse de una manera muy económica. Además de ello, el dimetacrilato de etilenglicol obtenido debería contener sólo muy pequeñas cantidades de productos secundarios y restos de catalizador.

40 Otra misión de la invención consistía en crear un procedimiento en el que se pudiera obtener de manera muy selectiva dimetacrilato de etilenglicol.

Además de ello, misión de la presente invención era habilitar un procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol que pueda llevarse a cabo de manera sencilla y económica. En este caso, el producto debería obtenerse en rendimientos lo más elevados posibles y, considerado en conjunto, bajo un escaso consumo de energía.

Estos, así como otros problemas no explícitamente mencionados que, sin embargo, se pueden derivar o deducir sin más a partir de los contextos comentados en la parte de introducción de esta memoria, mediante procedimientos con todas las características de la reivindicación 1. Variaciones convenientes de los procedimientos de acuerdo con la invención quedan protegidas en las reivindicaciones dependientes, subordinadas a la reivindicación 1.

Objeto de la presente invención es, de manera correspondiente, un procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol, que comprende la transesterificación de etilenglicol con un éster del ácido metacrílico en presencia de catalizadores, empleándose como catalizador una combinación que comprende amida de litio y cloruro de litio.

Con ello se consigue, de una manera no previsible, habilitar un procedimiento para la preparación de dimetacrilato

de etilenglicol en el que el producto se obtenga de manera muy económica. Sorprendentemente, el producto obtenido contiene sólo muy pequeñas cantidades de productos secundarios y restos de catalizador.

5 Además de ello, el procedimiento de acuerdo con la invención posibilita una preparación particularmente selectiva de dimetacrilato de etilenglicol.

Además, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo de manera sencilla y económica, pudiendo obtenerse el producto con elevados rendimientos y, considerado en conjunto, bajo un escaso consumo de energía.

10 Conforme a la invención se prepara dimetacrilato de etilenglicol (diéster 1,2-etanodílico del ácido 2-metilpropenoico), poseyendo el dimetacrilato de etilenglicol el número CAS 97-90-5.

15 Para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol se emplea, de acuerdo con la invención, etilenglicol (etano-1,2-diol). Este compuesto se puede obtener comercialmente de BASF, Dow o Shell y posee el número CAS 107-21-1.

20 Conforme a la presente invención, etilenglicol se hace reaccionar con un éster del ácido metacrílico. Metacrilatos particularmente adecuados se forman, en particular, de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono. A ellos pertenecen, en particular, metanol, etanol, n-propanol, iso-butanol, n-butanol y terc.-butanol. De manera particularmente preferida se emplea, en particular, metacrilato de etilo o metacrilato de metilo, siendo particularmente preferido metacrilato de metilo.

25 La relación ponderal de etilenglicol al éster del ácido metacrílico se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:20, de manera particularmente preferida de 1:5 a 1:15 y de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 1:6 a 1:10.

De acuerdo con la invención, para la catálisis de la presente transesterificación se emplea una combinación que comprende amida de litio (LiNH_2) y cloruro de litio (LiCl). La amida de litio posee el número CAS 7782-89-0, el cloruro de litio el número CAS 7447-41-8.

30 La relación ponderal de amida de litio a cloruro de litio puede encontrarse, en función de las condiciones de reacción, en un amplio intervalo. Convenientemente, esta relación puede encontrarse, por ejemplo, en el intervalo de 20:1 a 1:20, de manera particularmente preferida en el intervalo de 5:1 a 1:1.

35 La cantidad de catalizador empleada puede encontrarse en un amplio intervalo. Sin embargo, son de particular interés procedimientos en los que la proporción de catalizador, referido al peso del etilenglicol empleado, se encuentra en el intervalo de 0,05 a 8% en peso, preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 5% en peso, y de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,1 a 1% en peso.

40 La cantidad total empleada del catalizador puede añadirse a la mezcla de reacción al comienzo de la reacción. De acuerdo con una variación particularmente conveniente, una parte del catalizador, preferiblemente una parte del amido de litio, puede agregarse a la mezcla de reacción en el transcurso de la reacción. Preferiblemente, después de una conversión en el intervalo de 20 a 80%, de manera particularmente preferida en el intervalo de 30% a 60%, referido al peso del etilenglicol empleado, puede agregarse catalizador adicional a la mezcla de
45 reacción. De particular interés son especialmente procedimientos en los que al menos el 10% en peso, de manera particularmente preferida al menos el 20% de la amida de litio se añaden a la mezcla de reacción durante la reacción.

50 La reacción puede tener lugar a sobrepresión o depresión. De acuerdo con una variación particularmente conveniente de la presente invención, la transesterificación puede llevarse a cabo a una presión en el intervalo de 200 a 2000 mbar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 500 a 1300 mbar.

55 La temperatura de reacción puede encontrarse, en particular en función de la presión, asimismo en un amplio intervalo. De acuerdo con una forma de realización preferida de la presente invención, la reacción tiene lugar preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 60°C a 150°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 70°C a 140°C, y de manera muy particularmente preferida de 90 a 130°C.

Sorprendentemente, pueden alcanzarse ventajas particulares en el caso de que la temperatura a la que tiene lugar

la reacción aumente en el transcurso de ésta. De acuerdo con esta variación preferida del procedimiento de acuerdo con la invención, la temperatura puede encontrarse al comienzo de la reacción, en particular hasta una conversión del 80%, preferiblemente hasta una conversión de 70%, referido al peso del etilenglicol empleado, preferiblemente en el intervalo de 90°C a 110°C, y hacia el final de la reacción, después de una conversión de 80%,
5 preferiblemente después de una conversión de 90%, referido al peso del etilenglicol empleado, en el intervalo de 115°C a 130°C.

La transesterificación puede llevarse a cabo tanto de forma continua como también por tandas. El procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en masa, es decir sin el uso de otro disolvente. En caso deseado, también puede emplearse un disolvente inerte. A ellos pertenecen, entre otros, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano y metil-isobutil-cetona (MIBK) y metil-etil-cetona (MEK).
10

En el caso de una variante particularmente conveniente de la transesterificación de acuerdo con la invención se mezclan todos los componentes tales como, por ejemplo, el etilenglicol, el éster del ácido metacrílico así como el catalizador, tras lo cual esta mezcla de reacción se calienta hasta ebullición. A continuación, el alcohol que se libera, por ejemplo metanol o etanol, se puede separar por destilación de la mezcla de reacción, eventualmente de forma azeotrópica, con metacrilato de metilo o metacrilato de etilo.
15

Los tiempos de reacción dependen, entre otros, de los parámetros elegidos tales como, por ejemplo, presión y temperatura. Sin embargo, por lo general, se encuentran en el intervalo de 1 a 24 horas, preferiblemente de 5 a 20 horas y de manera muy particularmente preferida de 6 a 12 horas. En el caso de procedimientos continuos, los tiempos de permanencia se encuentran, por lo general, en el intervalo de 0,5 a 24 horas, preferiblemente de 1 a 12 horas y de manera muy particularmente preferida de 2 a 3 horas. Otras indicaciones en relación con los tiempos de reacción pueden deducirlas el experto en la materia de los ejemplos adjuntos.
20

Preferiblemente, la reacción puede tener lugar con agitación, pudiendo encontrarse la velocidad de agitación de manera particularmente preferida en el intervalo de 50 a 2000 rpm, de manera muy particularmente preferida en el intervalo de 100 a 500 rpm.
25

El valor del pH puede encontrarse dentro de un amplio intervalo. Convenientemente, la reacción puede llevarse a cabo a un valor del pH en el intervalo de 8 a 14, preferiblemente de 9 a 13.
30

Con el fin de impedir una polimerización indeseada de los metacrilatos, pueden emplearse en la reacción inhibidores de la polimerización. Estos compuestos tales como, por ejemplo, hidroquinonas, éteres de hidroquinona tales como monometil-éter de hidroquinona o di-terc.-butilpirocatequina, fenotiazina, N,N'-(difeníl)-p-fenilendiamina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, p-fenilendiamina, azul de metileno o fenoles estéricamente impedidos, son ampliamente conocidos en el mundo científico. Estos compuestos pueden emplearse individualmente o en forma de mezclas y, por lo general, se pueden obtener en el comercio. El efecto de los estabilizadores consiste, la mayoría de las veces, en que actúan como captadores de radicales para los radicales libres que se manifiestan en la polimerización. Para detalles adicionales se remite a la bibliografía científica habitual, en particular al Römpp-Lexikon Chemie; compilador: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, Nueva York; 10ª edición (1996); Clave "Antioxidantien" y las citas bibliográficas citadas en este lugar.
35

Preferiblemente, se emplean en particular aminas como inhibidores de la polimerización. Ventajas particularmente sorprendentes pueden alcanzarse en el caso de utilizar N,N'-(difeníl)-p-fenilendiamina. Referido al peso de toda la mezcla de reacción, la proporción de los inhibidores puede ascender, individualmente o como mezcla, por lo general a 0,01 – 0,5% (p/p).
40

Estos inhibidores de la polimerización pueden añadirse a la mezcla de reacción antes o al comienzo de la reacción. Además de ello, durante la transesterificación también pueden añadirse partes de los inhibidores de la polimerización agregados. De particular interés son en este caso, especialmente, procedimientos en los que una parte del inhibidor de la polimerización se añade por encima del retorno de la columna. Particularmente convenientes son, entre otras, mezclas que contienen metacrilato de metilo, monometil-éter de hidroquinona y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo. Mediante esta medida puede evitarse, en particular, una polimerización indeseada dentro de la columna de destilación.
45

Para la inhibición puede utilizarse, además, oxígeno. En este caso, éste puede emplearse, por ejemplo, en forma de aire, dosificándose ventajosamente las cantidades de manera que el contenido en la fase gaseosa permanezca
50

por encima de la mezcla de reacción por debajo del límite de explosión. Particularmente preferidas son en este caso cantidades de aire en el intervalo de 0,05 a 0,5 l por hora y mol de etilenglicol. En el caso de procedimientos discontinuos, esta cantidad se puede referir a la cantidad de etilenglicol originalmente empleada. En el caso de procedimientos continuos, esta cantidad se puede referir a la cantidad aportada de etilenglicol. Asimismo, pueden emplearse mezclas de gas inerte-oxígeno, p. ej. mezclas de nitrógeno-oxígeno o de argón-oxígeno.

De acuerdo con una ejecución particular de la presente invención, para la inhibición puede emplearse una combinación de oxígeno con al menos una amina, preferiblemente N,N'-(difeníl)-p-fenilendiamina.

De manera correspondiente a una forma de realización conveniente de la presente invención, el alcohol liberado a partir del metacrilato empleado, por ejemplo metanol y/o etanol, se puede separar mediante destilación. En este caso, puede separarse ventajosamente, por ejemplo, una mezcla que contenga metacrilato de metilo y metanol. Sorprendentemente, se puede devolver a la siguiente tanda una parte de la mezcla separada. De acuerdo con esta variación, la porción retornable de la mezcla separada puede obtenerse hacia el final de la reacción, en particular después de una conversión de 80%, preferiblemente después de una conversión de 90% del etilenglicol empleado. Por ejemplo, la proporción de la mezcla devuelta al comienzo de la tanda siguiente puede encontrarse en el intervalo de 10 a 50%, referido al peso neto total de éster del ácido metacrílico a transesterificar.

De particular interés son, entre otros, procedimientos discontinuos en los que durante la transesterificación se añade metacrilato de metilo. Esta forma de realización es, por ejemplo, ventajosa en el caso de que se separe de la mezcla de reacción metacrilato de metilo junto con metanol. Preferiblemente, la relación ponderal de la cantidad de metacrilato de metilo añadida durante la transesterificación a la cantidad de la mezcla de metanol-metacrilato de metilo separada puede encontrarse en el intervalo de 2:1 a 1:2.

En el caso de procedimientos discontinuos, hacia el final de la reacción puede separarse mediante destilación precursor en exceso, en particular el éster del ácido metacrílico que no ha reaccionado. También éste puede emplearse de nuevo en la siguiente tanda sin una purificación adicional.

El destilado rico en metanol o etanol obtenido al comienzo de la reacción puede asimismo reciclarse, por ejemplo mediante la incorporación en una instalación hecha funcionar en asociación, para la preparación del éster metacrilato a transesterificar.

Una instalación adecuada para llevar a cabo la presente transesterificación puede comprender, por ejemplo, un reactor de caldera con agitador con mecanismo agitador, calefacción por vapor, columna de destilación y condensador. Instalaciones de este tipo son en sí conocidas y se describen, por ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim 2003, tomo 10, página 647. El tamaño de la instalación depende de la cantidad a preparar de dimetacrilato de etilenglicol, pudiendo llevarse a cabo el presente procedimiento tanto a escala de laboratorio como también a gran escala técnica. Conforme a un aspecto particular, el reactor de caldera con agitador puede presentar, de manera correspondiente, un volumen de la caldera en el intervalo de 1 m³ a 30 m³, preferiblemente de 3 m³ a 20 m³. El mecanismo agitador de la caldera del reactor puede estar equipado, en particular, en forma de un agitador de ancla, impulsor, agitador de paletas o agitador inter-MIG.

La misión de la columna de destilación es garantizar que sea evacuado un azeótropo rico en metanol o bien etanol, con el fin de minimizar las pérdidas de éster precursor expulsado obligatoriamente de forma conjunta. La columna de destilación puede poseer una, dos o más etapas de separación. Como número de las etapas de separación se designa el número de los platos en el caso de una columna de platos o el número de las etapas de separación teóricas en el caso de una columna de empaquetamiento o de una columna con cuerpos de relleno. Ejemplos de una columna de destilación de múltiples etapas con platos, ésta incluye platos de campana, platos de tamiz, platos de túnel, platos de válvula, platos ranurados, platos de tamiz-ranurados, platos de tamiz-campana, platos de toberas, platos centrífugos, para una columna de destilación de múltiples etapas con cuerpos de relleno, aquellos tales como anillos Raschig, anillos Lessing, anillos Pall, sillas de montar Berl, sillas de montar Intalox, y para una columna de destilación de múltiples etapas con empaquetamientos, aquellos del tipo Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz). Mediante la adaptación de la relación de retorno dependiente de la conversión se consigue, por ejemplo en el caso de utilizar metacrilato de metilo, a lo largo de amplios intervalos de la conversión, ajustar una porción de metanol en el destilado que se encuentre por encima del 60%.

A los condensadores adecuados, que pueden estar contenidos en la instalación para llevar a cabo la presente

transesterificación, pertenecen, entre otros, intercambiadores de calor de placas o de haces de tubos.

Después de finalizada la reacción, el dimetacrilato de etilenglicol obtenido cumple ya múltiples veces los elevados requisitos previamente expuestos, de modo que no es necesaria muchas veces una purificación ulterior. Para el aumento adicional de la calidad y, en particular, de la separación del catalizador, la mezcla obtenida puede purificarse mediante procedimientos conocidos.

Conforme a una ejecución del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de productos puede purificarse mediante un procedimiento de filtración. Estos procedimientos son conocidos del estado de la técnica (W. Gösele, Chr. Alt en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim, 2003, tomo 13, páginas 731 y 746), pudiendo emplearse coadyuvantes de filtración habituales tales como, por ejemplo, silicato de aluminio (perlita). Por ejemplo, pueden utilizarse, entre otros, filtros accionables de forma continua para un procedimiento de anegación o filtros de vela.

Una mejora adicional de la calidad del producto puede alcanzarse, por ejemplo, mediante una destilación del filtrado obtenido. Debido a la tendencia a la polimerización del monómero, son aconsejables procedimientos de destilación en los que se minimice la sollicitación térmica de la sustancia a destilar. Son bien adecuados dispositivos en los que el monómero se evapore de forma continua a partir de una capa delgada, tales como evaporadores de película descendente y evaporadores con un sistema de limpieza rotatorio. También pueden emplearse evaporadores de corto recorrido. Dispositivos de este tipo son conocidos (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), editorial Wiley-VCH, Weinheim, 2003, tomo 36, página 505). Así, por ejemplo, puede emplearse un evaporador continuo con un sistema de limpieza rotatorio y columna incorporada. La destilación puede llevarse a cabo, por ejemplo, a una presión en el intervalo de 1 a 40 mbar y a una temperatura del evaporador de 120°C a 150°C.

En lo que sigue se ha de explicar la presente invención con ayuda de ejemplos y ejemplos comparativos, sin que con ello deba tener lugar una limitación.

Ejemplo 1:

En un reactor de caldera con agitador con mecanismo agitador, calefacción por vapor, columna de destilación y condensador se reúnen 444 kg de etilenglicol, 3018 kg de éster metílico del ácido metacrílico (MMA), 0,167 kg de N,N'-(difeníl)-p-fenilendiamina como inhibidor y, como catalizador, una mezcla a base de 0,5 kg de amida de litio, así como 0,25 kg de cloruro de litio y se agita bajo la introducción de aire. Para la estabilización de la columna, en el transcurso de la reacción se dosifican al retorno de la columna en total 151 kg de MMA que contienen disueltos 0,24 kg de monometil-éter de hidroquinona y 0,016 kg de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetametilpiperidin-1-óxido. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 97°C, haciéndose funcionar la columna primeramente bajo un retorno completo (aprox. 15 min). Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira la mezcla de metanol-MMA bajo una relación de retorno de 2:1. En este caso, la reserva de MMA en el reactor se completa mediante una aportación dosificada de partes iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 5 h, se incorporan de esta forma en total 1320 kg de MMA. Después de la retirada de 450 l de mezcla de metanol-MMA, se añaden de nuevo 0,5 kg de amida de litio. En el espacio de 8 h, la relación de retorno se adapta a 1,1:1 del desprendimiento de metanol retirado. En el caso de una temperatura del sumidero de 130°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 100 mbar. Cuando ya no se separa por destilación más MMA, se retira el vacío. El contenido de la caldera, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador se mezcla con 10 kg de silicato de aluminio (perlita) como coadyuvante de filtración y se libera del catalizador mediante filtración por anegación con la ayuda de un filtro de vela.

Se obtienen 1415 kg de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 90%

monometacrilato de etilenglicol: 2,1%

MMA: 0,9%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacrililoiloxietilo): 0,25%

isobutirato de (metacrililoiloxietilo)-(3-(metacrililoiloxietilo): 4,2%

El éster bruto se alimenta con una tasa de 300 kg/h en un evaporador continuo (superficie: 3,5 m²) con sistema de limpieza rotatorio y columna incorporada que se hace funcionar sin retorno a una presión de 5 mbar y una temperatura del evaporador de 135°C. A partir del producto de salida (280 kg/h) se obtienen, en total, 1320 kg de

dimetacrilato de etilenglicol.

Composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 98,4%

monometacrilato de etilenglicol: 0,86%

5 MMA: 0,4%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,18%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 0,14%

Ejemplo 2:

10

En un reactor de caldera con agitador con mecanismo agitador, calefacción por vapor, columna de destilación y condensador se reúnen 336 kg de etilenglicol, 3112 kg de éster metílico del ácido metacrílico (MMA, consistente en 1600 kg MMA de reciente aportación y 1512 kg de MMA de la fase de vacío del Ejemplo 1), 0,125 kg de N,N'-(difenil)-p-fenilendiamina como inhibidor y, como catalizador, una mezcla a base de 0,5 kg de amida de litio, así como 0,25 kg de cloruro de litio y se agita bajo la introducción de aire. Para la estabilización de la columna, en el transcurso de la reacción se dosifican al retorno de la columna en total 151 kg de MMA que contienen disueltos 0,24 kg de monometil-éter de hidroquinona y 0,016 kg de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetametilpiperidin1-oxilo. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 93°C, haciéndose funcionar la columna primeramente bajo un retorno completo (aprox. 15 min). Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira la mezcla de metanol-MMA bajo una relación de retorno de 3:1. Después de la retirada de 250 l de mezcla de metanol-MMA, se añaden de nuevo 0,5 kg de amida de litio. Después de 8 h, se alcanza una temperatura del sumidero de 130°C y la reacción ha finalizado. Se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 100 mbar. Cuando ya no se separa por destilación más MMA, se retira el vacío. El contenido de la caldera, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador se mezcla con 5 kg de silicato de aluminio (perlita) como coadyuvante de filtración y se libera del catalizador mediante filtración por anegación con la ayuda de un filtro de vela. Se obtienen 1050 kg de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

15

dimetacrilato de etilenglicol: 96,8%

monometacrilato de etilenglicol: 0,31%

30

MMA: 0,75%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,035%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 0,5%

El éster bruto se alimenta con una tasa de 300 kg/h en un evaporador continuo (superficie: 3,5 m²) con sistema de limpieza rotatorio y columna incorporada que se hace funcionar sin retorno a una presión de 5 mbar y una temperatura del evaporador de 135°C. A partir del producto de salida (280 kg/h) se obtienen, en total, 980 kg de dimetacrilato de etilenglicol.

35

Composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 98,8%

40

monometacrilato de etilenglicol: 0,68%

MMA: 0,32%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,05%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 0,037%

Ejemplo 3:

45

En un reactor de caldera con agitador con mecanismo agitador, calefacción por vapor, columna de destilación y condensador se reúnen 1057 kg de etilenglicol, 4290 kg de éster metílico del ácido metacrílico (MMA), 0,350 kg de N,N'-(difenil)-p-fenilendiamina y 0,16 kg de monometil-éter de hidroquinona, así como 0,65 kg de una disolución al 5% de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetametilpiperidin1-oxilo en MMA como inhibidores y, como catalizador, una mezcla a base de 1,45 kg de amida de litio, así como 0,7 kg de cloruro de litio y se agita bajo la introducción de aire. Para la estabilización de la columna, en el transcurso de la reacción se dosifican al retorno de la columna en total 151 kg de MMA que contienen disueltos 0,36 kg de monometil-éter de hidroquinona y 0,019 kg de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetametilpiperidin1-oxilo. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 97°C, haciéndose funcionar la columna primeramente bajo un retorno completo (aprox. 15 min). Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira la mezcla de metanol-MMA bajo una relación de retorno de 2:1. En este caso, la reserva de MMA en el reactor se completa mediante una aportación dosificada de partes iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 10 h, se incorporan de esta forma en

50

55

total 3442 kg de MMA. Después de la retirada de 800 l de mezcla de metanol-MMA, se añade de nuevo 1 kg de amida de litio, después de una retirada de la mezcla de 2400 l, de nuevo 0,5 kg. En el caso de una temperatura del sumidero de 130°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 100 mbar. Cuando ya no se separa por destilación más MMA, se retira el vacío. El contenido de la caldera, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador se mezcla con 10 kg de silicato de aluminio (perlita) como coadyuvante de filtración y se libera del catalizador mediante filtración por anegación con la ayuda de un filtro de vela.

Se obtienen 3370 kg de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 89%

monometacrilato de etilenglicol: 2,8%

MMA: 1%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,28%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 5%

El éster bruto se alimenta con una tasa de 400 kg/h en un evaporador continuo (superficie: 3,5 m²) con sistema de limpieza rotatorio y columna incorporada que se hace funcionar sin retorno a una presión de 5 mbar y una temperatura del evaporador de 135°C. A partir del producto de salida (380 kg/h) se obtienen, en total, 3200 kg de dimetacrilato de etilenglicol.

Composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 97,1%

monometacrilato de etilenglicol: 1,7%

MMA: 0,27%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,38%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 0,28%

Ejemplo Comparativo 1 (reemplazo de amida de litio por metanolato de potasio):

En un matraz redondo de 2 l con mecanismo agitador, calefacción eléctrica, columna de destilación y refrigerador se reúnen 280 g de etilenglicol, 1126 g de éster metílico del ácido metacrílico (MMA), 0,1 g de monometil-éter de hidroquinona, así como 0,01 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo en calidad de inhibidores, y se agita bajo la introducción de aire. Se calienta hasta ebullición y se separan por destilación 77 g de una mezcla de MMA-agua. Se enfría hasta una temperatura del sumidero de 74°C y se añaden 77 g de MMA puro como complemento, así como en calidad de catalizador, una mezcla a base de 2,73 g de metanolato de potasio en forma de una disolución al 32% en metanol y 0,26 g de cloruro de litio. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 87°C. Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira bajo una relación de retorno de 5:1 la mezcla de metanol-MMA. En este caso, la reserva de MMA del reactor se completa mediante la aportación dosificada de partes iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 5 h se incorporan de esta forma, en total, 676 g de MMA. Después de 2 h se añaden de nuevo 1,36 g de metanolato de potasio en forma de una disolución al 32% en metanol y 0,26 g de cloruro de litio. En el caso de una temperatura del sumidero de 120°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 8 a 10 mbar. Cuando ya no se separa más MMA por destilación, se retira el vacío. El contenido del matraz, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador, se libera del catalizador con una capa del filtro de la razón social Seitz, tipo T120 por cada filtración a presión. Se obtienen 731 g de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 68,5%

monometacrilato de etilenglicol: 20,2%

MMA: 0,47%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacriloiloxietilo): 0,76%

isobutirato de (metacriloiloxietilo)-(3-(metacriloiloxietilo): 4%

metilisobutirato de 3-(metilacriloiloxietilo): 2%

Ejemplo Comparativo 2 (metanolato de litio en lugar de amida de litio):

En un matraz redondo de 2 l con mecanismo agitador, calefacción eléctrica, columna de destilación y refrigerador se reúnen 248 g de etilenglicol, 1200 g de éster metílico del ácido metacrílico (MMA), 0,09 g de monometil-éter de hidroquinona, así como 0,008 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo en calidad de inhibidores, y se agita bajo la introducción de aire. Se calienta hasta ebullición y se separan por destilación 67 g de una mezcla de MMA-agua. Se enfría hasta una temperatura del sumidero de 85°C y se añaden 67 g de MMA puro como complemento,

así como en calidad de catalizador, una mezcla a base de 0,38 g de metanolato de litio. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 87°C. Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira bajo una relación de retorno de 5:1 la mezcla de metanol-MMA. En este caso, la reserva de MMA del reactor se completa mediante la aportación dosificada de partes iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 4 h se incorporan de esta forma, en total, 601 g de MMA. Después de 2,5 h se añaden de nuevo 0,38 g de metanolato de litio. En el caso de una temperatura del sumidero de 125°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 8 a 10 mbar. Cuando ya no se separa más MMA por destilación, se retira el vacío. El contenido del matraz, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador, se libera del catalizador con 4 g de Tonsil 312 FF (montmorillonita de la razón social Südchemie) como adsorbente y una capa de filtro de la razón social Seitz, tipo T120 por cada filtración a presión. Se obtienen 728 g de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 83,7%

monometacrilato de etilenglicol: 3,2%

MMA: 0,66%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacrililoiloxietilo): 1,9%

isobutirato de (metacrililoiloxietilo)-(3-(metacrililoiloxietilo): 5,8%

metilisobutirato de 3-(metilacrililoilxietilo): 2,7%

Ejemplo Comparativo 3 (metanolato de sodio en lugar de amida de litio):

En un matraz redondo de 2 l con mecanismo agitador, calefacción eléctrica, columna de destilación y refrigerador se reúnen 280 g de etilenglicol, 826 g de éster metílico del ácido metacrílico (MMA), así como 300 g de MMA procedente de la retirada en vacío del Ejemplo 4 y 0,1 g de monometil-éter de hidroquinona en calidad de inhibidor, y se agita bajo la introducción de aire. Se calienta hasta ebullición y se separan por destilación 71 g de una mezcla de MMA-agua. Se enfría hasta una temperatura del sumidero de 73°C y se añaden 71 g de MMA puro como complemento, así como en calidad de catalizador, 1,82 g de metanolato de sodio en forma de la disolución al 30% en metanol y 0,85 g de cloruro de litio. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 88°C. Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira bajo una relación de retorno de 5:1 la mezcla de metanol-MMA. En este caso, la reserva de MMA del reactor se completa mediante la aportación dosificada de partes iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 3 h se incorporan de esta forma, en total, 450 g de MMA. Después de 1 h se añaden de nuevo 0,91 g de metanolato de sodio en forma de una disolución al 30% en metanol y 0,43 g de cloruro de litio. En el caso de una temperatura del sumidero de 128°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 8 a 10 mbar. Cuando ya no se separa más MMA por destilación, se retira el vacío. El contenido del matraz, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador, se libera del catalizador con 4,5 g de Tonsil 312 FF (montmorillonita de la razón social Südchemie) como adsorbente y una capa de filtro de la razón social Seitz, tipo T750 por cada filtración a presión. Se obtienen 828 g de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 85,4%

monometacrilato de etilenglicol: 1,1%

MMA: 0,05%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacrililoiloxietilo): 1,3%

isobutirato de (metacrililoiloxietilo)-(3-(metacrililoiloxietilo): 8%

metilisobutirato de 3-(metilacrililoilxietilo): 2,4%

Ejemplo Comparativo 4 (nitrato de litio en lugar de cloruro de litio):

En un matraz redondo de 2 l con mecanismo agitador, calefacción eléctrica, columna de destilación y refrigerador se reúnen 280 g de etilenglicol y 1126 g de éster metílico del ácido metacrílico (MMA) así como 0,178 g de monometil-éter de hidroquinona y 0,01 g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo en calidad de inhibidores, y se agita bajo la introducción de aire. Se calienta hasta ebullición y se separan por destilación de una mezcla de MMA-agua. Se enfría hasta una temperatura del sumidero de 66°C y se añaden 81 g de MMA puro como complemento, así como en calidad de catalizadores, 3,07 g de metanolato de sodio en forma de una disolución al 30% en metanol y 1,17 g de nitrato de litio. Se calienta hasta una temperatura del sumidero de 87°C. Tan pronto como la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C, se retira bajo una relación de retorno de 5:1 la mezcla de metanol-MMA. En este caso, la reserva de MMA del reactor se completa mediante la aportación dosificada de partes

iguales de MMA por cada parte de mezcla de metanol-MMA retirada. En el espacio de 5 h se incorporan de esta forma, en total, 450 g de MMA. Después de 1,25 h se añaden de nuevo 1 g de metanolato de sodio en forma de la disolución al 30% en metanol y 0,39 g de nitrato de litio. En el caso de una temperatura del sumidero de 121°C, la reacción ha finalizado y se retira en vacío el MMA en exceso, reduciendo la presión paulatinamente hasta 5....6 mbar. Cuando ya no se separa más MMA por destilación, se retira el vacío. El contenido del matraz, consistente en el dimetacrilato de etilenglicol con contenido en catalizador, se libera del catalizador con una capa de filtro de la razón social Seitz, tipo T120 por cada filtración a presión. Se obtienen 706 g de éster bruto con la siguiente composición (determinada por cromatografía de gases):

dimetacrilato de etilenglicol: 70%

monometacrilato de etilenglicol: 22,6%

MMA: 1%

(3-metoxi)-isobutirato de (metacrililoioxietilo): 0,4%

isobutirato de (metacrililoioxietilo)-(3-(metacrililoioxietilo): 3,1%

metilisobutirato de 3-(metilacrililoioxietilo): 1,1%

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de dimetacrilato de etilenglicol, que comprende la transesterificación de etilenglicol con un éster del ácido metacrílico en presencia de catalizadores, caracterizado por que como catalizador se emplea una combinación que comprende amida de litio (LiNH_2) y cloruro de litio (LiCl).
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el transcurso de la reacción se añade a la mezcla de reacción una parte de la amida de litio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la relación ponderal de amida de litio a cloruro de litio se encuentra en el intervalo de 20:1 a 1:20.
10
4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el tiempo de reacción se encuentra en el intervalo de 5 a 20 horas.
15
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como éster del ácido metacrílico se emplea metacrilato de metilo.
6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que como éster del ácido metacrílico se emplea metacrilato de etilo.
20
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la relación ponderal de etilenglicol al éster del ácido metacrílico se encuentra en el intervalo de 1:2 a 1:20.
8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar a una presión en el intervalo de 200 a 2000 mbar.
25
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la temperatura al comienzo de la reacción se encuentra en el intervalo de 90°C a 110°C, y hacia el final de la reacción, en el intervalo de 115°C a 130°C.
30
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar en presencia de un inhibidor de la polimerización.
11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar bajo la introducción de oxígeno.
35
12. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el alcohol liberado a partir del éster empleado del ácido metacrílico se separa mediante destilación.
40
13. Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que se separa una mezcla que contiene metacrilato de metilo y metanol.
14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado por que una parte de la mezcla separada se devuelve a la tanda siguiente.
45
15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la parte retornable de la mezcla separada se obtiene hacia el final de la reacción.
16. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que durante la transesterificación se añade metacrilato de metilo.
50
17. Procedimiento según la reivindicación 16, caracterizado por que la relación ponderal de la cantidad de metacrilato de metilo añadida durante la transesterificación a la cantidad de la mezcla de metanol-metacrilato de metilo separada se encuentra en el intervalo de 2:1 a 1:2.
55