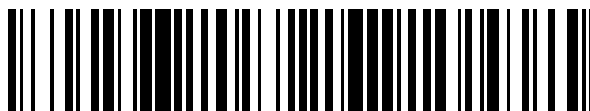


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 568 008**

51 Int. Cl.:

C07C 67/04 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.11.2012** **E 12790535 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016** **EP 2794546**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos**

30 Prioridad:

22.12.2011 DE 102011089504

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

27.04.2016

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee 45
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

KNEBEL, JOACHIM;
SCHÜTZ, THORBEN;
GRÄFF, GÜNTHER y
OHL, THOMAS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 568 008 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 (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos mediante reacción de ácido (met)acrílico con hidrocarburos bi- o tri-cíclicos que portan al menos un doble enlace. La grafía (met)acrilatos se refiere tanto a derivados del ácido metacrílico como a compuestos del ácido acrílico.

Del estado de la técnica se conocen procedimientos para la preparación de (met)acrilatos bicíclicos. Así, p. ej., el documento EP 718271 y *Journal of Catalysis* 181, 217-222 (1999) describen la preparación de (met)acrilato de isobornilo partiendo de canfeno y ácido (met)acrílico en intercambiadores de iones de carácter ácido. El documento EP 759423 reivindica un procedimiento de preparación similar utilizando sulfato de zirconio como catalizador. Dos procedimientos bajo catálisis homogénea se describen en el documento DE 19920796 en presencia de ácido sulfúrico y en el documento DE 4316004 en presencia de ácido molibdatofosfórico. Además, el documento DE 19930721 da a conocer para la preparación de (met)acrilato de isobornilo un procedimiento de transesterificación partiendo de isoborneol y MMA o bien acrilato de etilo.

Los procedimientos mencionados presentan, sin embargo, inconvenientes. Por una parte, el catalizador (sulfato de zirconio) o el compuesto de partida (isoborneol) no están comercialmente disponibles. Por otra parte, la estabilidad térmica y la vida útil del catalizador empleado (intercambiador de iones) están limitadas y conducen a la descarga de productos de descomposición de bajo peso molecular y cromóforos. Durante su vida útil, disminuyen la actividad y selectividad. Para la separación de los productos secundarios (oligómeros de canfeno) condicionada por ello son necesarias etapas de purificación complejas.

Por lo tanto, es misión de la presente invención proporcionar un procedimiento alternativo para la preparación de (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos que elimine por completo o, al menos en parte, los inconvenientes mencionados. Ésta, así como otras misiones no recogidas en particular con mayor detalle pero que se pueden deducir o derivar sin más a partir de la explicación introductoria del estado de la técnica, se resuelven mediante un procedimiento con las características de la reivindicación 1. Variaciones ventajosas del procedimiento de acuerdo con la invención se protegen en las reivindicaciones subordinadas a la reivindicación 1.

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos mediante reacción de ácido (met)acrílico con un hidrocarburo bi- o tri-cíclico que contiene al menos un doble enlace, caracterizado por que como catalizador se emplea montmorillonita. En calidad de material inorgánico, la montmorillonita posee, con respecto a los catalizadores empleados en el estado de la técnica, la ventaja de una mayor estabilidad térmica en comparación con los intercambiadores de cationes basados en poliestireno, la ausencia de productos de descomposición cromóforos y la disponibilidad comercial. Además, se puede separar de la reacción mediante una etapa de filtración relativamente sencilla y, sorprendentemente, se puede utilizar varias veces sin inconvenientes para la misma reacción.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, en principio todos los hidrocarburos bi- o tri-cíclicos que poseen al menos un doble enlace se pueden hacer reaccionar con ácido (met)acrílico. A modo de ejemplo se pueden mencionar como hidrocarburos bicíclicos pineno, canfeno, fencheno, isobornileno, norborneno, isocanfeno, tujeno, sabineno, careno y santaleno, como hidrocarburos tricíclicos diclopentadieno, gurjuneno, aristolon, cedreno y bourboneno, o aquellos tricicloalquenos que se pueden preparar, p. ej., según el documento US 3.725.366, como compuestos de partida. De manera preferida se emplean canfeno, norborneno o diclopentadieno.

Como catalizador se emplea montmorillonita. La montmorillonita, así nombrada según sus yacimientos en Montmorillon en el sur de Francia, en donde el mineral fue descubierto por vez primera en Europa, es un mineral que se presenta con frecuencia del grupo de los minerales arcillosos dentro de la clase de minerales de los silicatos y germanatos. Cristaliza en el sistema cristalino monoclinico con la composición química $\sim(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \bullet \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$ y desarrolla cristales aciculares, microscópicamente pequeños, que forman habitualmente grupos compactos y macizos. La montmorillonita posee una elevada capacidad de intercambio de iones, dado que puede intercambiar los cationes entre las capas por los que se encuentran en disolución. En el caso de la adición de agua, el mineral se expande en un múltiplo de su tamaño original. La 9ª edición de la Sistemática de Minerales de Strunz utilizada por la International Mineralogical Association (IMA) y válida desde 2001 clasifica la montmorillonita en la división de los silicatos estratificados (filosilicatos). Esta división está subdividida adicionalmente según la estructura del cristal, de modo que el mineral se encuentra, de manera correspondiente a su estructura, en la subdivisión de los silicatos estratificados (filosilicatos) con placas de mica, compuesta de redes tetraédricas u octaédricas, en donde

como epónimo forma el grupo de las montmorillonitas con el sistema N° 9.EC.40. Otras particularidades con respecto a la montmorillonita se pueden leer en Hugo Strunz, Ernest H. Nickel: Strunz Mineralogical Tables. 9ª edición. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung (Nägele u. Obermiller), Stuttgart 2001, ISBN 3-510-65188-X. En el procedimiento de acuerdo con la invención se emplea una variante de la montmorillonita que se presenta de forma natural que se denomina según su lugar de descubrimiento en Benton, Wyoming, EE.UU. Bentonita es la denominación de un mineral industrial que, junto al mineral principal montmorillonita, contiene todavía minerales acompañantes tales como cuarzo, mica, feldespato, pirita o también cal. Este producto se puede adquirir en el comercio bajo la denominación Montmorillonit K10 en Südchemie. Las cantidades de montmorillonita empleadas en la reacción oscilan entre 5-50% en peso, preferiblemente entre 10-40% en peso, y de manera particularmente preferida entre 15-30% en peso, referidas a la cantidad empleada de ácido (met)acrílico.

En el procedimiento de acuerdo con la invención se hace reaccionar un compuesto polimerizable. Por lo tanto, la reacción tiene que tener lugar en presencia de inhibidores de la polimerización. A los inhibidores de la polimerización particularmente empleables pertenecen, entre otros, fenotiazina, butilo terciario catecol, hidroquinona-monometiléter, hidroquinona, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidino-óxido (TEMPOL) o sus mezclas, pudiendo mejorarse en parte la actividad de estos inhibidores mediante el empleo de oxígeno. Los inhibidores de la polimerización pueden emplearse en una concentración en el intervalo de 0,001 a 2,0% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,01 a 0,2% en peso referido al ácido (met)acrílico. La reacción puede tener lugar de forma continua o en tandas en instalaciones habituales para el experto en la materia. Se ofrecen CSTR (reactores de tanque continuo agitado) o reactores de tubos, preferiblemente la reacción tiene lugar en un CSTR. El catalizador es separado a través de etapas de filtración habituales y puede volver a utilizarse opcionalmente para la reacción. Por norma general, se ha de unir una etapa de purificación destilativa.

La reacción de acuerdo con la invención tiene lugar bajo presión normal o bajo presión ligeramente elevada, preferiblemente entre 1-10 bares, de manera particularmente preferida entre 1-5 bares. Las temperaturas de reacción se encuentran en este caso entre 50-250°C, preferiblemente entre 70-200°C y de manera particularmente preferida entre 90-160°C. Los tiempos de permanencia en el modo de proceder por tandas ascienden, por norma general, a 5-30 h, preferiblemente a 5-20 h, de manera particularmente preferida a 5-10 h. La subsiguiente etapa de purificación por destilación opcional se orienta en base a la composición de la mezcla de reacción obtenida de productos y precursores y de sus puntos de ebullición, y se lleva a cabo en un sistema de aparatos, por norma general al menos una columna de separación, y un modo de proceder habituales para el experto en la materia.

Los (met)acrilatos obtenidos de acuerdo con la invención pueden emplearse como monómeros de una manera en sí conocida en resinas para lacas y barnices o revestimientos curables por radiación. Los siguientes Ejemplos han de explicar la invención, pero no limitarla de modo alguno.

Ejemplo 1

En un matraz de cuatro bocas de 500 ml, que contiene agitadores en forma de sable con casquillo agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo de introducción de aire, así como baño de aceite regulado en temperatura, se pesan 66,3 g (0,77 mol) de ácido metacrílico, 95,4 g (0,70 mol) de canfeno, 0,078 g de hidroquinona-monometiléter en calidad de inhibidor de la polimerización, así como 16,9 g de Montmorillonit K10 (Südchemie). Bajo agitación e introducción de aire se calienta durante 6 h hasta 90°C. Se deja enfriar, se separa por filtración de la montmorillonita y el filtrado se analiza por cromatografía de gases. El catalizador se emplea de nuevo en los ejemplos siguientes. La analítica por GC proporciona 10,9% de ácido metacrílico que no ha reaccionado, 20,5% de canfeno que no ha reaccionado, 60,3% de metacrilato de isobornilo, así como 6,3% de dímero de canfeno y 0,6% de isoborneol.

Ejemplos 2-7

En los Ejemplos 2-7 se repite en cada caso el Ejemplo 1, con el empleo del catalizador de la tanda que precede en cada caso. La composición de las mezclas de reacción obtenidas se representa en la Tabla 1.

Tab. 1: Analítica de GC (datos en %)

Ejemplo	Repetición Empleo de catalizador	Ácido metacrílico	Canfeno	Metacrilato de isobornilo	Dímero de canfeno	Isoborneol
2	1	10,9	21,3	61,3	4,6	0,5
3	2	10,8	22,1	61,4	3,9	0,6
4	3	10,9	22,5	61,9	3,2	0,5
5	4	10,8	23,1	61,8	2,8	0,4
6	5	11,2	25,0	60,3	2,0	0,2
7	6	11,0	24,1	61,3	2,1	0,4

Tal como se puede observar por la Tab. 1, el uso renovado del catalizador no conlleva inconveniente alguno, de manera sorprendente mejora la composición en relación con los productos secundarios no reciclables.

Ejemplo 8

- 5 En un matraz de cuatro bocas de 500 ml, que contiene agitadores en forma de sable con casquillo agitador, termómetro, refrigerador de reflujo, tubo de introducción de aire, así como baño de aceite regulado en temperatura, se pesan 66,3 g (0,77 mol) de ácido metacrílico, 92,4 g (0,70 mol) de dicitopentadieno, 0,078 g de hidroquinona-monometiléter en calidad de inhibidor de la polimerización, así como 17 g de Montmorillonit K10 (Südchemie). Bajo agitación e introducción de aire se calienta durante 6 h hasta 90°C. Se deja enfriar, se separa por filtración de la montmorillonita y el filtrado se analiza por cromatografía de gases. Opcionalmente, el catalizador se puede emplear de nuevo. La analítica por GC proporciona 11% de ácido metacrílico que no ha reaccionado, 22% de dicitopentadieno que no ha reaccionado, 6% de mezcla de isómeros de metacrilato de dicitopentadienilo y 0,6% de bis(dicitopentenil)éter.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos bi- o tri-cíclicos mediante reacción de ácido (met)acrílico con un hidrocarburo bi- o tri-cíclico que porta al menos un doble enlace, caracterizado por que como catalizador se emplea montmorillonita.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el catalizador se emplea en cantidades entre 5-50% en peso, referido al ácido (met)acrílico.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como hidrocarburo bicíclico se emplean canfeno, norborneno o dicitopentadieno.
4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que como catalizador se emplea bentonita.
- 10 5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo a 50-250°C.