

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 447**

51 Int. Cl.:

C07C 213/06 (2006.01)

C07C 219/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2011 PCT/EP2011/066386**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.03.2012 WO12038459**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2011 E 11758207 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2619173**

54 Título: **Procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos**

30 Prioridad:

23.09.2010 EP 10178757

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

03.11.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BETTE, VIRGINIE;
BERGMANN, HERMANN;
PETZOLDT, JOCHEN y
HÖFER, FRANK**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 640 447 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 producción de ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos

La presente invención se relaciona con un procedimiento para la producción catalítica de ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos y su empleo.

- 5 Se entienden por ácido (met)acrílico en el sentido de la presente invención ácido acrílico y/o ácido metacrílico; por éster de ácido (met)acrílico, éster de ácido acrílico y/o éster de ácido metacrílico. En lo sucesivo se designan los ésteres de ácido (met)acrílico también como (met)acrilatos.

- 10 La producción de ésteres de ácido (met)acrílico se lleva a cabo en la mayoría de los casos mediante esterificación catalizada por ácidos o por bases de ácido (met)acrílico o transesterificación de otros ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes. Además, frecuentemente se utilizan ácido o bases fuertes, de forma que puedan producirse de este modo no selectivamente ésteres de ácido (met)acrílico sensibles a ácidos o a bases mediante una esterificación o transesterificación.

Los ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos, así como su producción en diversas condiciones, son conocidos.

- 15 Así muestra la EP 1 399 408 A1 la transesterificación para la producción de (met)acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo con empleo de alcoholatos de titanio como catalizadores. El producto puro se obtiene tras la reacción mediante destilación.

En la EP 0 118 639 A1 se describe la transesterificación para la producción de (met)-acrilatos de N,N-dialquilaminoalquilo con empleo de alcoholatos de Ti, Al, Zr, Ca y Mg.

- 20 La DE 3423441 muestra según la descripción la producción de ésteres de ácido (met)acrílico mediante transesterificación de ésteres de ácido (met)acrílico de C₁- a C₄-alcoholes con empleo de un sistema catalizador Li-Ca. Los alcoholes usados para la transesterificación son diferentes de los C₁- a C₄-alcoholes y no incluyen ningún alcohol polivalente.

- 25 En la JP 2001187763 se describe el empleo de óxidos orgánicos de estaño como catalizador para la reacción de transesterificación de (met)acrilatos de alquilo con diversos alcoholes como por ejemplo N,N-dimetilaminoetanol y N,N-dietilaminoetanol. El empleo de óxido de dibutilestano como catalizador para la reacción de transesterificación para la producción de (met)acrilatos de N,N-dialquilamino-alquilo se conoce asimismo gracias a la EP 0 906 902 A1. Además, el catalizador se separa por último de la mezcla de reacción mediante destilación.

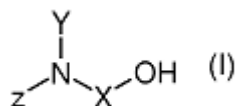
- 30 Además, la WO 03/022796 A1 muestra el uso de acetilacetato de zirconio como catalizador para la síntesis de (met)acrilatos N,N-dialquilaminoalquílicos de alcoholes N,N-dialquilamínicos y metacrilato de metilo. La separación del des catalizador conteniendo Zr se lleva a cabo asimismo mediante destilación.

- 35 Por otra parte, las JF0651664 y JPS62230755 revelan el empleo de fosfato potásico como catalizador para la reacción de transesterificación de (met)acrilatos con diversos N,N-dialquilaminoalcoholes. Además, el catalizador se disuelve en el respectivo alcohol N,N-dialquilamínico o alternativamente en metanol. Según las enseñanzas de estos documentos se obtienen menores rendimientos, cuando el catalizador se aporta como suspensión a la mezcla de reacción. Para estabilizar la mezcla de reacción se usan inhibidores de polimerización habituales como fenotiazina y éter monometílico de hidroquinona en concentraciones del 0,05 - 5% en peso (500 - 20 000 ppm). El producto final se separa asimismo mediante destilación del catalizador remanente.

- 40 Gracias a la JF0651663 se conoce un proceso similar, aunque allí se describe el uso de carbonato potásico como catalizador. Éste se disuelve primero en metanol y se aplica a continuación a la mezcla de reacción. El producto final se purifica asimismo mediante destilación, para separar el catalizador tras acabar la reacción. Los procedimientos descritos en el estado actual de la técnica tienen algunos inconvenientes. Los catalizadores allí mostrados son parcialmente sensibles a la humedad y relativamente caros, particularmente para una aplicación industrial (por ejemplo, catalizadores que contengan Ti y Sn). Además, todos los documentos revelan un paso complejo de purificación, donde el producto final siempre tiene que separarse mediante destilación del catalizador.

- 45 Los documentos japoneses JF0651664, JPS62230755 y JF0651663 tienen por otra parte el inconveniente de que los catalizadores fosfato y/o carbonato potásicos han de disolverse primero en un disolvente apropiado, antes de alimentarlos a la mezcla de reacción. Esto tiene asimismo como consecuencia una purificación destilativa del producto final. Además, en los tres documentos se muestra el empleo de inhibidores de polimerización en altas concentraciones (> 500 ppm). Objeto de la presente invención era, por tanto, proporcionar otro procedimiento, con el que puedan producirse ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos en altas conversiones y

5 altas purzas a partir de sencillos eductos. Además, deberían superarse los inconvenientes antes descritos de los procedimientos descritos en el estado actual de la técnica, particularmente debería la purificación del producto final ser sencilla o suprimirse incluso completamente, y además debería reducirse el contenido en inhibidores de polimerización. El objetivo se resolvió mediante un procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico (F) de aminoalcoholes N,N-sustituídos, en el que se transesterifican aminoalcoholes N,N-sustituídos (I),



donde

10 Y y Z son, independientemente unos de otros, C₁-C₂₀-alquil, C₃-C₁₅-cicloalquil, aril o Y y Z forman junto con el átomo de nitrógeno que los une un radical heterocíclico saturado con de 5 a 9 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, azufre, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituído como heteroátomo adicional, y

X es C₂-C₂₀-alquileo, que puede estar interrumpido por de 1 a 10 grupos oxi no adyacentes, y/o grupos C₁-C₄-alquilimino no sustituidos o sustituidos con metoxi, o C₃-C₁₅-cicloalquileo,

15 en presencia de por lo menos un catalizador heterogéneo (K) con por lo menos un éster de ácido (met)acrílico (D), caracterizado porque el catalizador heterogéneo (K) es una sal inorgánica, seleccionada del grupo consistente en Li₃PO₄, K₃PO₄, Na₃PO₄ y K₂CO₃, así como sus hidratos y se utiliza sin otro disolvente y el contenido en inhibidores de polimerización en la mezcla de reacción es ≤450 ppm, preferentemente <400 ppm.

Con la ayuda del procedimiento conforme a la invención es posible la producción de ésteres de ácido (met)acrílico de aminoalcoholes N,N-sustituídos con por lo menos una de las siguientes ventajas:

- empleo de eductos favorables,
- 20 - alto rendimiento,
- alta pureza,
- ningún procesamiento complejo (por ejemplo, separación destilativa del producto final o de disolventes, separación de agua).

25 Especialmente favorable en el procedimiento conforme a la invención es la renuncia a disolventes apropiados para el catalizador. El catalizador heterogéneo (K) se suspende en la mezcla de reacción, de forma que no sea necesaria una compleja separación del disolvente por destilación. En su lugar puede separarse el catalizador heterogéneo (K) del producto final por simple filtración.

Además es ventajoso que únicamente se emplee una baja proporción de un inhibidor de polimerización y se obtenga sin embargo una inhibición de la polimerización suficiente.

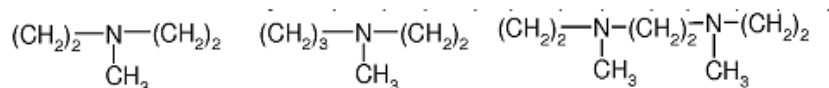
30 Individualmente, los términos genéricos indicados para los diversos radicales tienen el siguiente significado:

35 C₁-C₂₀-alquil: radicales hidrocarburo lineales o ramificados con hasta 20 átomos de carbono, preferentemente C₁-C₁₀-alquil como metil, etil, propil, isopropil, n-butyl, sec-butyl, tert.-butyl, 1,1-dimetiletil, pentil, 2-metilbutil, 1,1-, 1,2- y 2,2-dimetilpropil, 1-etilpropil, hexil, 2-metilpentil, 3-metilpentil, 1,1-dimetilbutil, 1,2-dimetilbutil, 1,3-dimetilbutil, 2,2-dimetilbutil, 2,3-dimetilbutil, 3,3-dimetilbutil, 2-etilbutil, 1,1,2-trimetilpropil, 1,2,2-trimetilpropil, 1-etil-1-metilpropil, 1-etil-2-metilpropil, heptil, octil, 2-etilhexil, 2,4,4-trimetilpentil, 1,1,3,3-tetrametilbutil, nonil y decil, así como sus isómeros.

C₃-C₁₅-cicloalquil: grupos hidrocarburo monocíclicos saturados con de 3 hasta 15 miembros del anillo de carbono, preferentemente C₃-C₈-cicloalquil como ciclopropil, ciclobutil, ciclopentil, ciclohexil, cicloheptil y ciclooctil, así como un sistema cíclico saturado o insaturado como, por ejemplo, norbornil o norbenil.

40 Aril: un sistema anular aromático con de uno a tres núcleos que contiene de 6 a 14 miembros del anillo de carbono, por ejemplo, fenil, naftil y antraceni, preferentemente un sistema anular aromático con de uno a dos núcleos, de manera especialmente preferente un sistema anular aromático con un núcleo.

C₂-C₂₀ alquileo, que puede estar interrumpido por grupos oxi no adyacentes y/o grupos C₁-C₄-alquilimino no sustituidos o sustituidos con metoxi: etileno, 1,2- ó 1,3- propileno, 1,2-, 2,3- ó 1,4 -butileno, (CH₂)₂O(CH₂)₂, (CH₂)₃O(CH₂)₃, (CH₂)₂O(CH₂)₂O(CH₂)₂,



- 5 Cuando los radicales Y y Z junto con el átomo de nitrógeno que los une formen un radical heterocíclico con de 5 a 9 miembros, preferentemente con 5 ó 6 miembros, podrán entrar en consideración radicales heterocíclicos saturados como pirrolidinil, piperidinil, morfolinil, piperazinil.

Los sustituyentes Y y Z pueden ser en cada caso iguales o diferentes.

- 10 Conforme a un modo de operación preferido, los sustituyentes Y y Z son en cada caso, independientemente unos de otros, C₁-C₁₀-alquil, aril o Y y Z junto con el átomo de nitrógeno que los une un radical heterocíclico de 5 a 9 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituido como heteroátomo adicional.

- 15 Conforme a otro modo de operación preferido, los sustituyentes Y y Z forman junto con el átomo de nitrógeno que los une un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituido como heteroátomo adicional.

En otro modo de operación preferido, los sustituyentes Y y Z son en cada caso, independientemente unos de otros, C₁-C₁₀-alquil o aril, preferentemente C₁-C₆-alquil o fenil y de manera particularmente preferente C₁-C₄-alquil o fenil, o forman en conjunto un heterociclo, preferentemente piperidil o morfolil.

- 20 En un modo de operación preferido, el elemento de puente X representa C₂-C₁₀-alquileo, que puede estar interrumpido por 1 ó 5 grupos oxi no adyacentes y/o grupos C₁-C₄-alquilimino no sustituidos o sustituidos con metoxi, particularmente C₂-C₁₀-alquileo, preferentemente C₂-C₆-alquileo, y de manera particularmente preferente C₂-C₄-alquileo.

- 25 Aminoalcoholes N,N-sustituidos (I) apropiados conforme a la invención son, por ejemplo: N,N-dibutilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, 2-[(2-dimetilamino-etil)-metil-amino]-etanol, 2-(2-dimetilamino-etoxi)-etanol, N,N-dietilaminoetanol, piperidiletanol, morfoliletanol y etilanilinetanol.

En la medida en que los aminoalcoholes N,N-sustituidos (I) sean ópticamente activos, se emplearán preferentemente racémicamente o como mezcla de diastereoisómeros, aunque es también posible emplearlos como enantiómeros y/o diastereoisómeros puros o como mezclas de enantiómeros.

Procedimiento general para la producción de acrilatos

- 30 En el paso de reacción se lleva a cabo la transesterificación del aminoalcohol N,N-sustituido (I) con por lo menos un, preferentemente exactamente un éster de ácido (met)acrílico (D) conforme a la invención en presencia de por lo menos un catalizador (K).

- 35 Para la transesterificación pueden usarse ésteres de ácido (met)acrílico (D) de un alcohol saturado, preferentemente éster C₁-C₁₀-alquílico saturado o éster C₃-C₁₂-cicloalquílico del ácido (met)acrílico, de manera especialmente preferente éster C₁-C₁₀-alquílico saturado del ácido (met)acrílico.

Saturado significa en el contexto de este documento compuestos sin enlaces múltiples C-C (excepto claramente el doble enlace C=C en las unidades (met)acrilo).

- 40 Ejemplos de éster de ácido (met)acrílico (D) son los ésteres metílico, etílico, n-butílico, iso-butílico, tert-butílico, n-octílico, 2-etilhexílico y ciclohexílico del ácido (met)acrílico, di- y mono-(met)acrilatos de 1,2-etilenglicol, de 1,4-butanodiol, de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

Se prefieren especialmente los ésteres metílico, etílico, n-butílico y 2-etil-hexílico de ácido (met)acrílico, de manera totalmente especial los ésteres metílico, etílico y n-butílico de ácido (met)acrílico y especialmente el éster metílico de ácido (met)acrílico.

- 45 Los catalizadores (K) que se pueden emplear conforme a la invención son catalizadores heterogéneos, que se suspenden en la mezcla de reacción sin el empleo de otros disolventes.

Catalizadores heterogéneos son en el contexto de este documento aquellos, que presentan una solubilidad en el medio de reacción a 25 °C de no más de 1 g/l, preferentemente de no más de 0,5 g/l y de manera especialmente preferente de no más de 0,25 g/l.

Como catalizadores (K) se utilizan sales inorgánicas.

- 5 Claramente, las sales inorgánicas pueden usarse en forma anhidra o en forma de sus hidratos. Preferentemente se emplean, sin embargo, en forma anhidra.

Las sales inorgánicas son Li_3PO_4 , K_3PO_4 , Na_3PO_4 , K_2CO_3 y Na_2CO_3 , así como sus hidratos, preferentemente K_3PO_4 .

El K_3PO_4 puede utilizarse conforme a la invención en forma anhidra, así como como tri-, hepta- o nonahidrato.

- 10 La transesterificación catalizada se lleva a cabo generalmente a de 30 a 140 °C, preferentemente a de 30 a 100 °C, de manera especialmente preferente a de 40 a 90 °C y de manera totalmente preferente a de 50 a 80°C.

En cada caso puede efectuarse la reacción en ligero vacío de por ejemplo 200 hPa hasta presión normal, preferentemente de 200 a 600 hPa y de manera especialmente preferente de 250 a 500 hPa, cuando deba destilarse el alcohol de bajo punto de ebullición resultante en la transesterificación, en cada caso como azeótropo.

- 15 La razón molar entre éster de ácido (met)acrílico (D) y aminoalcohol N,N-sustituido (I) asciende en la transesterificación catalizada por uno de los catalizadores (K) arriba indicados generalmente a de 1: 1 a 10: 1 mol/mol, preferentemente de 1: 1 a 5: 1 mol/mol y de manera especialmente preferente de 1: 1 a 4: 1 mol/mol.

El tiempo de reacción en la transesterificación catalizada conforme a la invención asciende generalmente a de 45 min a 18 horas, preferentemente de 2 horas a 12 horas y de manera especialmente preferente de 3 a 10 horas.

- 20 El contenido en catalizador (K) en el medio de reacción se encuentra generalmente en el rango de aproximadamente el 0,01 al 10% molar, preferentemente del 0,1 - 3,0 y de manera especialmente preferente del 0,3 - 2,0% molar relativo a la suma de los aminoalcoholes N,N-sustituidos (I) empleados.

En la transesterificación son obligatoriamente necesarios inhibidores de polimerización (como se describe abajo).

Se prefiere la presencia de gases que contengan oxígeno (s.u.) durante la ejecución del procedimiento conforme a la invención.

- 25 En la transesterificación conforme a la invención se obtienen generalmente productos con un índice de color inferior a 500 APHA, preferentemente a 200 y de manera especialmente preferente a 150 (según la DIN ISO 6271).

La reacción puede desarrollarse en disolventes orgánicos o sus mezclas o sin adición de disolventes. Las preparaciones generalmente son considerablemente anhidras (es decir, con un contenido en agua inferior al 10, preferentemente al 5, de manera especialmente preferente al 1 y de manera totalmente preferente al 0,5% en peso).

- 30 Disolventes orgánicos apropiados son aquellos conocidos para estos propósitos, por ejemplo monoalcoholes terciarios, como C_3 - C_6 -alcoholes, preferentemente tert-butanol, alcohol tert-amílico, piridina, di- C_1 - C_4 -alquiléter de poli- C_1 - C_4 -alquilenglicol, preferentemente di- C_1 - C_4 -alquiléter de polietilenglicol, como por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, dimetiléter de dietilenglicol, dimetiléter 500de polietilenglicol; carbonatos de C_1 - C_4 -alquileo, particularmente carbonato de propileno, éster de ácido C_3 - C_6 -alquilacético, particularmente éster de ácido tert.-butil-acético, TF, 35 tolueno, 1,3-dioxolano, acetona, iso-butyl-metilcetona, etilmetilcetona, 1,4-dioxano, éter tert-butylmetílico, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, hexano, dimetoximetano, 1,1-dimetoxietano, acetonitrilo, así como sus mezclas mono - o multifásicas.

Preferentemente se prescinde sin embargo del empleo de disolventes.

- 40 En un modo de operación especialmente preferente de la transesterificación, la reacción se efectúa en el éster de ácido (met)acrílico (D) empleado como educto. Se prefiere de manera totalmente especial la ejecución de la reacción de un modo tal que el producto (F) se produzca tras la conclusión de la reacción como disolución aproximadamente al 10 - 80% en peso en el éster de ácido (met)acrílico (D) empleado como educto, particularmente como disolución a del 20 al 50% en peso.

Los eductos se hallan o bien disueltos, suspendidos como sólidos o emulsión en el medio de reacción.

La reacción puede realizarse en continuo, por ejemplo, en un reactor tubular o en una cascada de reactores con agitación, o en discontinuo.

5 La transformación puede efectuarse en todos los reactores apropiados para una reacción tal. Estos reactores son conocidos para el experto. La transformación se lleva a cabo preferentemente en un reactor de tanque agitado o un reactor de lecho fijo.

10 Para la mezcla de la mezcla de reacción puede emplearse cualquier procedimiento. No son necesarios dispositivos de agitación especiales. La mezcla puede realizarse por ejemplo inyectando un gas, preferentemente un gas que contenga oxígeno (véase abajo). El medio de reacción puede ser mono- o multifásico y los reactantes se disuelven, suspenden o emulsionan en él. La temperatura se ajusta durante la reacción al valor deseado y puede, si se desea, elevarse o reducirse durante el transcurso de la reacción.

15 Si la reacción se efectuara en el reactor de lecho fijo, el reactor de lecho fijo estaría preferentemente equipado con catalizador inmovilizado (K), donde la mezcla de reacción se bombearía a través de una columna rellena con el catalizador (K). Es también posible llevar a cabo la transformación en el reactor de lecho fluidizado, donde el catalizador (K) se utiliza inmovilizado sobre un soporte. La mezcla de reacción puede bombearse continuamente a través de la columna, donde con la velocidad de flujo puede controlarse el tiempo de permanencia y con ello la conversión deseada. Es también posible bombear la mezcla de reacción en el circuito a través de una columna, donde también en vacío puede destilarse simultáneamente el alcohol liberado.

20 La eliminación de los alcoholes, que se liberan de los ésteres de ácido (met)acrílico (D) en una transesterificación, se lleva a cabo en continuo o gradualmente de manera conocida, por ejemplo, mediante vacío, eliminación azeótropa, desorción, absorción, pervaporación y difusión a través de membranas o extracción.

La desorción puede realizarse por ejemplo mediante conducción de un gas que contenga oxígeno, preferentemente de una mezcla de aire o aire-nitrógeno, a través de la mezcla de reacción, en cada caso además de una destilación.

25 Para la absorción sirven preferentemente tamices moleculares o zeolitas (tamaño de poro, por ejemplo, en el rango de aproximadamente 3-10 Angström), una separación mediante destilación o con la ayuda de membranas semipermeables apropiadas.

Sin embargo, también es posible, alimentar la mezcla separada del éster de ácido (met)acrílico (D) y del alcohol subyacente a éste, que forma frecuentemente un azeótropo, directamente a una instalación para la producción del éster de ácido (met)acrílico (D), para reciclarla allí en una esterificación con ácido (met)acrílico.

30 Tras la conclusión de la reacción se puede emplear la mezcla de reacción obtenida de la transesterificación sin otra purificación o, si fuera necesario, purificarla en otro paso.

Generalmente, en un paso de purificación únicamente se separa el catalizador utilizado de la mezcla de reacción y el producto de reacción se separa del disolvente orgánico usado en cada caso.

35 Una separación de los catalizadores heterogéneos se lleva a cabo generalmente mediante filtración, electrofiltración, absorción, centrifugación o decantación. El catalizador heterogéneo separado puede utilizarse a continuación para otras reacciones.

Preferentemente se separan en el primer paso de purificación sin embargo únicamente el catalizador y el disolvente empleado en cada caso.

40 La mezcla de reacción purificada en cada caso se somete en cada caso a una destilación, en la que el éster de ácido (met)acrílico (F) de los aminoalcoholes N,N-sustituídos se separa mediante destilación del éster de ácido (met)acrílico (D) no transformado, así como de los subproductos formados en cada caso.

45 Las unidades de destilación son en la mayoría de los casos columnas de rectificación de construcción habitual con evaporador de recirculación y condensador. La alimentación se lleva a cabo preferentemente en la zona del acumulador, la temperatura del acumulador asciende aquí a por ejemplo de 80 a 160 °C, preferentemente de 100 a 140 °C, la temperatura en cabeza a preferentemente de 80 a 120 °C y la presión en cabeza a de 3 a 20, preferentemente de 3 a 5 mbar. Claramente, el experto puede determinar también otros rangos de temperatura y presión, en los que los respectivos ésteres de ácido (met)acrílico (F) de los aminoalcoholes N,N-sustituídos puedan purificarse mediante destilación. Considerable es además una separación del producto deseado de los eductos y subproductos en condiciones, en las que el producto deseado no se exponga en la medida de lo posible a ninguna reacción de descomposición.

50 La unidad de destilación presenta generalmente de 5 a 50 platos teóricos.

Las unidades de destilación son de construcción conocida y tienen los interiores corrientes. Como interiores de columna entran en consideración en principio todos los interiores corrientes, por ejemplo, platos, rellenos y/o cargas. De los platos se prefieren los platos de campana, de tamiz, de válvulas, de Thormann y/o de doble flujo; de las cargas, aquellas con anillos, filamentos, sillares, anillos Raschig, Intos o Pall, sillares Barrel o Intalox, Top-Pak, etc. o mallas.

Preferentemente se destila el producto deseado en discontinuo, donde primero se extraen de la mezcla de reacción los componentes de bajo punto de ebullición, en la mayoría de los casos el disolvente o éster de ácido (met)acrílico (D) no transformado. Tras la separación de estos componentes de bajo punto de ebullición se eleva la temperatura de destilación y/o se reduce el vacío y se destila el producto deseado.

El residuo de destilación remanente se desecha en la mayoría de los casos.

Además puede depurarse y obtenerse el producto final mediante adsorción, por ejemplo, mediante adsorción por medio de óxido de aluminio, carbono activo, sílice u otros medios adsorbentes conocidos por el experto.

Las condiciones de reacción en la transesterificación conforme a la invención son suaves. Debido a las bajas temperaturas y otras condiciones suaves se evita la formación de subproductos en la reacción, que, de no ser así, por ejemplo, mediante polimerización radical no deseada del éster de ácido (met)acrílico (D) usado, que normalmente sólo puede evitarse agregando inhibidores de polimerización.

En el control de reacción conforme a la invención pueden añadirse a la mezcla de reacción inhibidores de polimerización adicionales a través de los inhibidores de polimerización contenidos de todos modos en el éster de ácido (met)acrílico (D), por ejemplo éter monometílico de hidroquinona, fenotiazina, fenoles, como por ejemplo 2-tert.-butil-4-metilfenol, 6-tert.-butil-2,4-dimetil-fenol o N-oxiles, como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxil, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxil o Uvinul®4040P de BASF Aktiengesellschaft, donde conforme a la invención no puede superarse la cantidad total de <450 ppm. Favorablemente se lleva a cabo la transesterificación en presencia de un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire o mezclas aire-nitrógeno.

Estos inhibidores de polimerización pueden utilizarse individualmente o en cualquier mezcla. Fundamental para la invención es sin embargo que el contenido en inhibidor de polimerización no sea mayor de 450 ppm, preferentemente no mayor de 400 ppm, particularmente no mayor de 380 ppm y de manera especialmente preferente no mayor de 350 ppm. Esto es particularmente importante para el empleo adicional del éster de ácido (met)acrílico (F).

Los ésteres de ácido (met)acrílico elaborados conforme a la invención (F) de aminoalcoholes N,N-sustituidos (I) se emplean por ejemplo como monómeros o comonómeros en la producción de dispersiones, por ejemplo dispersiones acrílicas, como diluyente reactivo, como en masas de recubrimiento endurecibles por radiación o en pinturas, así como en dispersiones para su empleo en los ámbitos del papel, la cosmética, la farmacia, las formulaciones agrarias, en la industria textil y en el sector de la explotación petrolífera.

Los siguientes ejemplos deberían aclarar las propiedades de la invención, aunque sin limitarla.

Ejemplos

Como "partes" han de entenderse en este documento, si no se indica lo contrario, "partes en peso".

Ejemplo 1

La transesterificación se llevó a cabo en un reactor Miniplantreaktor de 750 mL con columna Oldershaw con separador de fluidos, termómetro interno, introducción de gas y agitador de ancla. La proporción de reflujo alcanzó 25: 1 (reflujo: desagüe), la velocidad de agitación del agitador de ancla alcanzó 300 rpm y la introducción de aire, 1,5 L/h.

En este aparato se precargaron y se agitaron 0,10 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, 600 g (6,0 mol) de metacrilato de metil (MMA) y 165,3 g (1,0 mol) de N-etil-N-hidroxietilanolina, así como 4,25 g (2,0% molar relativo a la N-etil-N-hidroxietilanolina) de fosfato potásico anhidro. Se ajustó el vacío (300 mbar) y la suspensión se calentó lentamente a 70°C. Durante la reacción se extrajo continuamente destilado (MMA/metanol) y se devolvió correspondientemente a la proporción de reflujo. La temperatura en el acumulador alcanzó entre 70 y 75 °C, la temperatura en la cabeza de la columna fue de entre 38 y 66 °C. La reacción se observó por medio de análisis GC. Tras 300 min se redujo la temperatura del baño a 60 °C y se destiló el MMA no transformado. La reacción se finalizó y se rompió el vacío. La suspensión se enfrió, y a continuación se filtró a través de un filtro a presión tipo nutcha el catalizador remanente.

Se obtuvo una disolución clara en un rendimiento del 90% de metacrilato de etilnilineto con una pureza > 98%.

Ejemplo 2

La transesterificación se llevó a cabo en el aparato descrito en el ejemplo 1.

5 En este aparato se precargaron y se agitaron 0,30 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, 600 g (6,0 mol) de metacrilato de metil (MMA) y 259,9 g (1,5 mol) de N,N-dibutilaminoetanol, así como 6,37 g (2,0% molar relativo al a N,N-dibutilaminoetanol) de fosfato potásico anhidro. Se ajustó el vacío (300 mbar) y la suspensión se calentó lentamente a 70°C. Durante la reacción se extrajo continuamente destilado (MMA/metanol) y se devolvió correspondientemente a la proporción de reflujo. La temperatura en el acumulador alcanzó entre 70 y 76 °C, la temperatura en la cabeza de la columna fue de entre 38 y 66 °C. la reacción se observó por medio de análisis GC.
10 Tras 340 min se redujo la temperatura del baño a 60 °C y se destiló el MMA no transformado. La reacción se finalizó y se rompió el vacío. La suspensión se enfrió, y a continuación se filtró a través de un filtro a presión tipo nutcha el catalizador remanente.

Se obtuvo una disolución clara en un rendimiento del 95% de metacrilato de N,N-dibutilaminoetilo con una pureza > 90%.

15 Ejemplo 3

La transesterificación se llevó a cabo en el aparato descrito en el ejemplo 1.

En este aparato se precargaron y se agitaron 0,25 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, 600 g (6,0 mol) de metacrilato de metil (MMA) y 219,5 g (1,5 mol) de 2-(2-dimetilamino-etilamino)-etanol, así como 6,37 g (2,0% molar relativo al 2-(2-dimetilamino-etilamino)-etanol) de fosfato potásico anhidro. Se ajustó el vacío (300 mbar) y la suspensión se calentó lentamente a 70°C. Durante la reacción se extrajo continuamente destilado (MMA/metanol) y se devolvió correspondientemente a la proporción de reflujo. La temperatura en el acumulador alcanzó entre 70 y 76 °C, la temperatura en la cabeza de la columna fue de entre 38 y 66 °C. la reacción se observó por medio de análisis GC. Tras 240 min se redujo la temperatura del baño a 60 °C y se destiló el MMA no transformado. La reacción se finalizó y se rompió el vacío. La suspensión se enfrió y a continuación se filtró, a través de un filtro a presión del tipo nutcha, el catalizador remanente.
20
25

Se obtuvo una disolución clara en un rendimiento del 95% de 2-(2-dimetilamino-etilamino)-etilmetacrilato con una pureza > 97%.

Ejemplo 4

La transesterificación se llevó a cabo en el aparato descrito en el ejemplo 1.

30 En este aparato se precargaron y se agitaron 0,28 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, 600 g (6,0 mol) de metacrilato de metil (MMA) y 193,8 g (1,5 mol) de hidroxietilpiperidina, así como 6,37 g (2,0% molar relativo a la hidroxietilpiperidina) de fosfato potásico anhidro. Se ajustó el vacío (300 mbar) y la suspensión se calentó lentamente a 70°C. Durante la reacción se extrajo continuamente destilado (MMA/metanol) y se devolvió correspondientemente a la proporción de reflujo. La temperatura en el acumulador alcanzó entre 70 y 76 °C, la temperatura en la cabeza de la columna fue de entre 38 y 66 °C. la reacción se observó por medio de análisis GC. Tras 270 min se redujo la temperatura del baño a 60 °C y se destiló el MMA no transformado. La reacción se finalizó y se rompió el vacío. La suspensión se enfrió, y a continuación se filtró a través de un filtro a presión tipo nutcha el catalizador remanente.
35

40 Se obtuvo una disolución clara en un rendimiento del > 99% de piperidiniletmetacrilato con una pureza de aproximadamente un 90%. La disolución contenía aún un 5% del alcohol.

El alcohol remanente se separó del producto mediante destilación (0,1 mbar, 86 °C de temperatura del acumulador) se separa.

El producto final se obtuvo en un rendimiento del 86% y con una pureza > 98%.

Ejemplo 5

45 La transesterificación se llevó a cabo en el aparato descrito en el ejemplo 1.

- 5 En este aparato se precargaron y se agitaron 0,28 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona, 600 g (6,0 mol) de metacrilato de metil (MMA) y 196,7 g (1,5 mol) de hidroxietilmorfolina, así como 6,37 g (2,0% molar relativo a la hidroxietilmorfolina) de fosfato potásico anhidro. Se ajustó el vacío (300 mbar) y la suspensión se calentó lentamente a 70°C. Durante la reacción se extrajo continuamente destilado (MMA/metanol) y se devolvió correspondientemente a la proporción de reflujo. La temperatura en el acumulador alcanzó entre 70 y 76 °C, la temperatura en la cabeza de la columna fue de entre 38 y 66 °C. la reacción se observó por medio de análisis GC. Tras 360 min se redujo la temperatura del baño a 60 °C y se destiló el MMA no transformado. La reacción se finalizó y se rompió el vacío. La suspensión se enfrió, y a continuación se filtró a través de un filtro a presión tipo nutch a el catalizador remanente.
- 10 Se obtuvo una disolución clara en un rendimiento del 86,5% de metacrilato de morfolinoetilo con una pureza > 92%. La disolución contenía aún un 3,7% del alcohol.

El alcohol que queda se separó del producto mediante destilación (0,1 mbar, 86 °C de temperatura del acumulador).

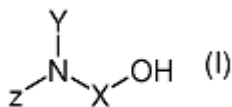
El producto final se obtuvo en un rendimiento del 86% y con una pureza > 98%.

Ejemplo 6

- 15 La transesterificación se realizó en un reactor de doble camisa calefactable de 4L con agitador de ancla, termómetro interno, introducción de gas, columna (paquete de Sulzer CY estructurado, 9 platos teóricos) y separador de fluidos.
- 20 Se precargó una disolución de 1,06 g (350 ppm) de éter monometílico de hidroquinona (MeHQ) en 2000 g (20 mol) de metacrilato de metil (MMA). Se añadieron 1032 g (10 mol) de dimetilaminopropanol, así como 42,45 g de fosfato potásico anhidro y con introducción de aire (1,5 L/h) así como un vacío de 300 mbar se calentó hasta la ebullición (95°C de temperatura de la camisa). Se ajustó una proporción de reflujo de 10:1, luego 5:1 (tras 15 min), después 2:1 (tras 60 min) y en último lugar de nuevo 5:1 (tras 90 min). El azeótropo resultante del metanol, así como el MMA se destiló. La temperatura del acumulador alcanzó durante la reacción los 70-90°C, la temperatura de cabeza los 33-63°C. tras 360 min se enfrió a 64°C y se destiló el MMA no transformado. La suspensión se enfrió y se filtró a través de un filtro a presión tipo nutch.
- 25 Se obtuvieron 1517 g del producto en una pureza del 97%.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico (F) de aminoalcoholes N,N-sustituídos, donde se transesterifican aminoalcoholes N,N-sustituídos (I),



5

donde

Y y Z son, independientemente unos de otros, C₁-C₂₀-alquil, C₃-C₁₅-cicloalquil, aril o Y y Z forman junto con el átomo de nitrógeno que los une un radical heterocíclico saturado con de 5 a 9 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, azufre, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituído como heteroátomo adicional, y

10 X es C₂-C₂₀-alquileo, que puede estar interrumpido por de 1 a 10 grupos oxi no adyacentes, y/o grupos C₁-C₄-alquilimino no sustituidos o sustituidos con metoxi, o C₃-C₁₅-cicloalquileo,

en presencia de por lo menos un catalizador heterogéneo (K) con por lo menos un éster de ácido (met)acrílico (D), caracterizado porque el catalizador heterogéneo (K) es una sal inorgánica, seleccionada del grupo consistente en Li₃PO₄, K₃PO₄, Na₃PO₄ y K₂CO₃, así como sus hidratos y se utiliza sin otro disolvente y el contenido en inhibidores de polimerización en la mezcla de reacción asciende a ≤450 ppm.

15

2. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque los sustituyentes Y y Z son en cada caso independientemente unos de otros C₁-C₁₀-alquil, aril ó Y y Z junto con el átomo de nitrógeno que los une son un radical heterocíclico de 5 a 9 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituído como heteroátomo adicional.

20 3. Procedimiento conforme a la reivindicación 2, caracterizado porque los sustituyentes Y y Z son en cada caso independientemente unos de otros C₁-C₆-alquil o fenil.

4. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque Y y Z junto con el átomo de nitrógeno que los une son un radical heterocíclico de 5 ó 6 miembros, que presenta en cada caso oxígeno, nitrógeno o nitrógeno C₁-C₄-alquilsustituído como heteroátomo adicional.

25 5. Procedimiento conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque el sustituyente X es C₂-C₁₀-alquileo, que puede estar interrumpido por 1 ó 5 grupos oxi no adyacentes y/o grupos C₁-C₄-alquilimino no sustituidos o sustituidos con metoxi.

30 6. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el aminoalcohol N,N-sustituído (I) se selecciona del grupo consistente en N,N-dibutilaminoetanol, N,N-dimetilaminopropanol, 2-[(2-dimetilamino-etil)-metil-amino]-etanol, 2-(2-dimetilamino-etoxi)-etanol, N,N-dietilaminoetanol, piperidiletanol, morfoliletanol y etilanilinetanol.

7. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el éster de ácido (met)acrílico (D) es un éster C₁-C₁₀-alquílico saturado.

35 8. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el éster de ácido (met)acrílico (D) se selecciona del grupo consistente en éster metílico de ácido (met)acrílico, éster etílico de ácido (met)acrílico éster n-butílico de ácido (met)acrílico y éster 2-etilhexílico de ácido (met)acrílico.

9. Procedimiento según una de las anteriores reivindicaciones, caracterizado porque el contenido en inhibidores de polimerización en la mezcla de reacción asciende a < 350 ppm.