

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 282**

51 Int. Cl.:

C07D 263/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2015 PCT/EP2015/078090**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2016 WO16087384**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2015 E 15804377 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3227265**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (met)acrilato de heonona**

30 Prioridad:

01.12.2014 US 201462085660 P

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

28.03.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**MISSKE, ANDREA;
FLEISCHHAKER, FRIEDRIKE;
FLECKENSTEIN, CHRISTOPH;
KALLER, MARTIN;
STENGEL, ULRIK;
BLANCHOT, MATHIEU y
NAIR, RITESH**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 706 282 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)acrilato de heonona

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de (met)acrilato de heonona mediante la transesterificación de (met)acrilato de alquilo con heonona.

5 Los polímeros o copolímeros que están preparados a base de (met)acrilatos C₈-C₂₄ ramificados o lineales en forma de dispersiones poliméricas tienen una importancia económica considerable. El (met)acrilato de 2-hidroxi-etiloxazolidinona ((met)acrilato de heonona) se emplea para la reticulación posterior de polímeros. Se aplican por ejemplo como adhesivos, lubricantes, agentes químicos de campos petrolíferos, pinturas, coadyuvantes de materiales textiles, cuero o papel. El ácido metacrílico y (met)acrilato son denominaciones colectivas de ácido acrílico y ácido metacrílico o de acrilato y metacrilato.

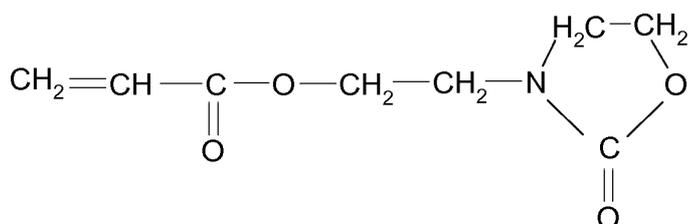
Los (met)acrilatos de alquilo superior se pueden obtener mediante la transesterificación catalítica de (met)acrilato de metilo con los correspondientes alcanos de cadena larga. A este respecto se trabaja en presencia de un estabilizante (inhibidor de polimerización).

15 El documento DE 2 317 226 A1 desvela un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico a partir de una mezcla de alcanos C₁₀-C₁₈ mediante la transesterificación de (met)acrilato de metilo en presencia de alcoholato de titanio como catalizador y 2,6-di-*terc*-butilparacresol (TBK) como estabilizante. A este respecto se trabaja en presencia de carbón activado. Después de la finalización de la reacción se añade agua, por lo que se hidroliza el alcoholato de titanio hasta dar hidróxido/óxido de titanio que se adsorbe al carbón activado. El sólido se retira mediante filtración y el producto de reacción se somete a una destilación con vapor de agua.

20 El documento WO 2009/080380 desvela un procedimiento para la preparación de metacrilatos de alcoholes C₆-C₂₂ mediante transesterificación de (met)acrilato de metilo con los correspondientes alcoholes en presencia de alcoholato de titanio como catalizador. En el Ejemplo 1 se hace reaccionar metacrilato de metilo con 2-etilhexanol en presencia de monometiléter de hidroquinona (MEHQ) como estabilizante y titanato de tetraisopropilo como catalizador. A este respecto se destila una mezcla azeotrópica de metanol/metacrilato de metilo. Después de la destilación del metacrilato de metilo que no ha reaccionado se somete el metacrilato de 2-etilhexilo que contiene catalizador a una destilación pura al vacío (aproximadamente 30 mbar). A este respecto se obtiene metacrilato de 2-tilhexilo con una pureza del 99,4 %.

30 La esterificación de ácido (met)acrílico o la transesterificación de ésteres de ácido (met)acrílico con alcanos de cadena larga mediante adición de Michael se pueden formar productos secundarios en un grado considerable. Los productos secundarios son ésteres de alquilo de ácido di- u oligo(met)acrílico u oxiésteres del éster de ácido (met)acrílico tanto del éster de reactante como del producto. Estos representan compuestos de alto punto de ebullición con respecto al producto diana. (Met)acrilatos de alquilo de alcanos de cadena larga solo se pueden separar mediante destilación al vacío de estos productos secundarios, donde a partir de un determinado número de carbono de los alcanos reaccionados una separación ya solo es posible al alto vacío y, por tanto, en cuanto a la rentabilidad, no es posible en absoluto. Además también se tienen que separar del producto el catalizador empleado y el estabilizante. Siempre que el punto de ebullición del producto diana no sea demasiado alto, en general, se lleva a cabo una destilación pura final del producto diana.

40 Se emplea (met)acrilato de heonona ((met)acrilato de 2-hidroxi-etiloxazolidinona) para la reticulación posterior de polímeros, por ejemplo, de poli(acrilatos) para súper absorbentes. El acrilato de heonona tiene una importancia especial. El acrilato de heonona tiene la siguiente fórmula estructural



En la preparación de (met)acrilato de heonona mediante transesterificación de (met)acrilato de alquilo con heonona (2-hidroxi-etiloxazolidinona) se plantea el problema de la formación de productos de adición de Michael como productos secundarios de la reacción de transesterificación en un grado particular.

45 El objetivo de la invención es facilitar un procedimiento para la preparación de (met)acrilato de heonona mediante la transesterificación de (met)acrilato de alquilo con heonona en el que se formen productos secundarios en un alcance

solo muy reducido.

El objetivo se resuelve mediante un procedimiento para la preparación (met)acrilato de heonona mediante la transesterificación de (met)acrilato de alquilo con heonona que comprende las etapas:

- 5 (i) dejar reaccionar (met)acrilato de alquilo con heonona en presencia de un catalizador que contiene titanio(IV) o zirconio (IV) y un estabilizante en presencia de un agente de arrastre que forma con el alcohol unido en el (met)acrilato de alquilo un azeótropo,
 (ii) destilación continua del azeótropo de agente de arrastre y alcohol, llevándose a cabo las etapas (i) y (ii) al mismo tiempo hasta que la heonona haya reaccionado en esencia por completo,
 10 (iii) adición de agua a la mezcla de productos obtenidos en las etapas (i) y (ii) que contiene (met)acrilato de heonona y separación de hidrolizados del catalizador que contiene titanio (IV) o zirconio (IV),
 (iv) destilación del (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado y agente de arrastre de la mezcla de productos,
 (v) destilación de agua de la mezcla de productos,

15 pudiendo llevarse a cabo la etapa (iv) también antes de la etapa (iii) y pudiendo llevarse a cabo las etapas (iv) y (v) también en una etapa de destilación, caracterizado porque las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en presencia de un ácido inorgánico u orgánico adicional.

Sorprendentemente se ha encontrado que mediante la transesterificación de (met)acrilato de alquilo con heonona en presencia de un catalizador que contiene titanio(IV) o zirconio(IV) se forma de forma muy predominante el (met)acrilato de heonona cuando se trabaja en presencia de un ácido inorgánico u orgánico. Los productos de adición de Michael no se forman en un grado significativo.

20 En general se producen productos de adición de Michael en (met)acrilato de alquilo en cantidades de < 0,5 % en peso, preferentemente < 0,1 % en peso con respecto al (met)acrilato de heonona formado. En general, después de la etapa (v) se obtiene un (met)acrilato de heonona con un contenido de productos secundarios de como máximo el 2 % en peso.

25 Por productos de adición de Michael se entienden los productos 1,4-adición del alcohol heonona al monómero de reactante (met)acrilato de alquilo o el monómero diana (met)acrilato de heonona. Estos se denominan también oxiésteres. Por productos secundarios se entiende aparte de productos de adición de Michael a (met)acrilato de alquilo otros compuestos que no representan el producto diana (met)acrilato de heonona. El contenido en productos secundarios en el producto obtenido después de la etapa (v) asciende preferentemente a <2 % en peso. Además, el producto obtenido después de la etapa (v) pueden contener heonona que no ha reaccionado. Esta no representa
 30 ningún producto secundario. En general, el contenido del producto obtenido después de la etapa (v) en heonona asciende al 3 % en peso, preferentemente al 2 % en peso. Además, el producto obtenido después de la etapa (v) puede contener aún trazas de agente de arrastre, (met)acrilato de alquilo y agua. Estos tampoco representan ningún producto secundario y pueden estar contenidos en cantidades de en total hasta el 2 % en peso, preferentemente hasta el 1 % en peso en el producto obtenido después de la etapa (v).

35 La cantidad de todos los componentes secundarios (incluso productos secundarios, heonona, agente de arrastre, (met)acrilato de alquilo, agua) en el producto obtenido después de la etapa (v) asciende en general hasta el 6 % en peso, preferentemente hasta el 4 % en peso.

Son (met)acrilatos de alquilo adecuados los (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄. En general se emplea el (met)acrilato de metilo o (met)acrilato de etilo, liberándose en la reacción de transesterificación metanol o etanol como alcoholes.

40 La reacción de (met)acrilato de alquilo con heonona se realiza en presencia de un catalizador que contiene titanio(IV) o zirconio(IV). Son catalizadores que contienen titanio(IV) o zirconio(IV) adecuados los tetraalcoxilatos de Ti(IV) o Zr(IV) de alcoholes C₁-C₆ lineales o ramificados, preferentemente tetrakisopropilatos, tetrabutilatos así como el metalato del alcohol de reactante empleado o mezclas de los mismos. También son posibles metalatos sustituidos con diferentes alcoholes o con acetilacetato.

45 Las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo además en presencia de un ácido inorgánico u orgánico. Son ácidos inorgánicos particularmente adecuados ácido fosfórico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, son muy especialmente adecuados ácido fosfórico y ácido sulfúrico. Son ácidos orgánicos particularmente adecuados ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido acético. El ácido se emplea en general en cantidades del 0,01 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1 % en peso con respecto a la cantidad total de los componentes contenidos en la mezcla de reacción.

50 La reacción de (met)acrilato de alquilo con heonona se realiza además en presencia de uno o varios estabilizantes (inhibidores de polimerización). Los estabilizantes adecuados pueden ser por ejemplo N-óxidos (radicales nitroxilo o N-oxilo, es decir, compuestos que presentan al menos un > grupo N-O), tales como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidin-N-oxilo,

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato, 4,4',4''-tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxil)-fosfito o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-N-oxilo; fenoles mono- o hidroxilicos que presentan dado el caso uno o varios grupos alquilo, tales como por ejemplo alquilfenoles, por ejemplo o-, m- o p-cresol (metilfenol), 2-*terc.*-butilfenol, 4-*terc.*-butilfenol, 2,4-di-*terc.*-butilfenol, 2-metil-4-*terc.*-butilfenol, 2-*terc.*-butil-4-metilfenol, 2,6-*terc.*-butil-4-metilfenol, 4-*terc.*-butil-2,6-dimetilfenol o 6-*terc.*-butil-2,4-dimetilfenol; quinonas, tales como por ejemplo hidroquinona, monometiléter de hidroquinona, 2-metilhidroquinona o 2,5-di-*terc.*-butilhidroquinona; hidroxifenoles, tales como por ejemplo pirocatequina (1,2-dihidroxibenceno) o benzoquinona; aminofenoles, tales como por ejemplo p-aminofenol; nitrosfenoles, tales como por ejemplo p-nitrosfenol; alcoxfenoles, tales como por ejemplo 2-metoxifenol (guajacol, monometiléter de pirocatequina), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (monometiléter de hidroquinona), mono o di-*terc.*-butil-4-metoxifenol; tociferoles, tales como por ejemplo α -tocoferol así como 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxi-benzofuran (2,2-dimetil-8-hidroxicumarano), aminas aromáticas, tales como por ejemplo N,N-difenilamina o N-nitrosodifenilamina; fenilendiaminas, tales como por ejemplo N,N'-dialquil-p-fenilendiamina, pudiendo ser los restos alquilo iguales o diferentes y estando compuestos en cada caso independientemente entre sí de 1 a 4 átomos de carbono y pudiendo ser de cadena lineal o estar ramificados, tal como por ejemplo N,N'-dimetil-p-fenilendiamina o N,N'-dietil-p-fenilendiamina, hidroxilaminas, tales como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina, iminas, tales como por ejemplo metiletilimina o metilen violeta, sulfonamidas, tales como por ejemplo N-metil-4-toluensulfonamida o N-*terc.*-butil-4-toluensulfonida, oximas tales como aldoximas, cetoximas o amidoximas, tales como por ejemplo dietilcetoxima, metiletilcetoxima o saliciladoxima, compuestos que contienen fósforo, tales como por ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito, trietilfosfito, ácido hipofosforoso o éster de alquilo de los ácidos fosforosos; compuestos que contienen azufre tales como por ejemplo difenilsulfuro o fenotiazina; sales de metal tales como sales de cobre o manganeso, cerio, níquel, cromo, por ejemplo cloruros, sulfatos, salicilatos, tosilatos, acrilatos o acetatos, tales como por ejemplo acetato de cobre, cloruro de cobre(II), salicilato de cobre, acetato de cerio(III) o etilhexanoato de cerio(III) o mezclas de los mismos.

Se prefieren hidroquinona, monometiléter de hidroquinona, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo, 2-*terc.*-butilfenol, 4-*terc.*-butilfenol, 2,4-di-*terc.*-butilfenol, 2-*terc.*-butil-4-metilfenol, 6-*terc.*-butil-2,4-dimetilfenol, 2,6-di-*terc.*-butil-4-metilfenol y 2-metil-4-*terc.*-butilfenol.

Se prefiere en particular monometiléter de hidroquinona (MEHQ).

Ventajosamente se pueden emplear adicionalmente oxígeno como inhibidor de la polimerización.

Para la estabilización adicional puede estar presente un gas que contenga oxígeno, preferentemente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre).

La reacción de esterificación (etapas (i) y (ii)) se lleva a cabo en general a una temperatura de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 110 °C. A este respecto se destila de forma continua un azeótropo de agente de arrastre y alcohol.

Los agentes de arrastre adecuados que forman con metanol o etanol una mezcla de ebullición azeotrópica en primer lugar son acrilato de metilo y metacrilato de metilo así como acrilato de etilo y del propio (met)acrilato de etilo. Como agentes de arrastre independientes son adecuados, entre otros, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, hexanos y heptanos y mezclas de los mismos. Se prefieren acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo y (met)acrilato de etilo así como mezclas de los mismos con n-heptano y ciclohexano. En este sentido, la expresión agente de arrastre comprende el propio reactante así como dado el caso un disolvente independiente empleado de forma adicional.

En una forma de realización preferente no se emplea ningún disolvente independiente como agente de arrastre. En este caso, el propio reactante (met)acrilato de alquilo actúa de agente de arrastre.

A continuación se puede volver a complementar en el reactor el agente de arrastre. Para esto, la mezcla azeotrópica de alcohol y agente de arrastre en una forma de realización preferente se destila a través de una columna adecuada, se agita en un recipiente de mezcla con agua y después se traspasa a un separador de fases, disolviéndose el alcohol, en general metanol o etanol, en agua y separándose como capa superior la fase orgánica. Preferentemente, la fase orgánica se vuelve a suministrar a través de la cabeza de la columna a la mezcla de reacción y se conduce con excepción de pocas pérdidas en un circuito. Pero como alternativa se puede suministrar también agente de arrastre fresco y se puede producir un tratamiento de la mezcla de agente de arrastre-alcohol en una etapa independiente o prescindirse por completo o en parte de la complementación del agente de arrastre.

En general se emplea (met)acrilato de alquilo en un exceso estequiométrico. Preferentemente, el exceso de (met)acrilato de metilo por grupo hidroxilo que se va a esterificar asciende a de 5 al 200 % en moles, de forma particularmente preferente del 5 al 100 % en moles, en particular del 5 al 50 % en moles.

El catalizador se emplea en una concentración de 0,1-10 % en moles con respecto a la cantidad de heonona,

preferentemente en una concentración del 0,1 al 5 % en moles.

5 La transesterificación se puede llevar a cabo a presión atmosférica, pero también con sobrepresión o presión negativa. En general se lleva a cabo a de 300 a 1000 mbar, preferentemente a 800-1000 mbar (presión atmosférica = 1000 mbar). En general, el tiempo de reacción asciende de 1 h a 24 horas, preferentemente de 3 a 18 horas, de forma particularmente de 6 a 12 h. La transesterificación (etapas (i) y (ii)) se pueden producir de forma continua, por ejemplo en una cascada de reactores de agitación o de forma discontinua.

La reacción se puede llevar a cabo en todos los reactores adecuados para tal reacción. Tales reactores son conocidos por el experto en la materia. Preferentemente, la reacción se produce en un reactor de matraz de agitación.

10 Para el entremezclado de la preparación se pueden emplear procedimientos discrecionales, tales como por ejemplo dispositivos de agitación. El entremezclado puede realizarse también mediante la alimentación de un gas, preferentemente de un gas que contiene oxígeno.

15 La retirada del alcohol formado, en general metanol o etanol, se realiza de forma continua o paso a paso de forma en sí conocida mediante destilación azeotrópica en presencia de un agente de arrastre. Adicionalmente se puede retirar metanol también mediante la separación con un gas.

En una forma de realización preferente, del azeótropo destilado en la etapa (ii) de agente de arrastre y alcohol se separa el alcohol mediante lavado con agua y se devuelve el agente de arrastre al recipiente de reacción.

20 Las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo hasta que haya reaccionado en esencia por completo la heonona empleada. Este es el caso cuando ha reaccionado la heonona hasta el 95 %, preferentemente hasta el 98 %, de forma particularmente preferente hasta el 99 %.

A continuación se llevan a cabo las etapas (iii) y (iv) que se pueden llevar a cabo también en un orden inverso.

En la etapa (iii) se añade agua a la mezcla de productos que contiene (met)acrilato de heonona, por lo que se hidroliza el catalizador que contiene titanio(IV) o zirconio(IV) hasta dar el correspondiente hidróxido. El hidrolizado poco soluble a continuación se separa, por ejemplo mediante filtración o centrifugación.

25 La filtración se puede llevar a cabo por ejemplo con un filtro de presión Nutsche. En cuanto a la técnica del procedimiento para una filtración se pueden emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de filtración en sí conocidos, por ejemplo aquellos que están descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7^a ed, 2013 Electronic Release, Kapitel: Filtration, 1. Fundamentals und Filtration 2. Equipment. Por ejemplo estos pueden ser filtros de bujía, filtros prensa, filtros de presión de plato, filtros de bolsa o filtros de tambor. Preferentemente se emplean filtros de vela o filtros de presión de plato. La filtración se puede llevar a cabo con o sin coadyuvante de filtro. Son coadyuvantes de filtro adecuados coadyuvantes de filtro basados en tierra de diatomeas, perlita y celulosa.

30

35 El experto conoce centrífugas e incluso separadores adecuados. En cuanto a la técnica del procedimiento para una centrifugación se pueden emplear en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de centrifugación en sí conocidos, por ejemplo aquellos que están descritos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7^a ed, 2013 Electronic Release, Kapitel: Centrifuges, Filtering und Centrifuges, Sedimenting.

40 En una forma de realización preferente entonces a continuación se destila el (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado en las etapas de destilación (iv) y (v) así como agua de la mezcla de productos. Esta destilación se realiza en general a una temperatura de 40 a 100 °C, preferentemente de 60 a 80 °C y una presión variable de 10 a 700 mbar. Adicionalmente se pueden retirar estos componentes también mediante separación con un gas, preferentemente un gas que contiene oxígeno.

Si no se emplea ningún agente de arrastre independiente, como las etapas (iv) y (v) se llevan a cabo preferentemente en una etapa de destilación común. Si se emplea un agente de arrastre independiente, entonces la etapa (iv) se realiza preferentemente antes de la etapa (iii).

45 La separación por destilación se realiza por ejemplo en un reactor de agitación con calefacción de pared doble y/o serpentines de calentamiento situados en el interior a presión reducida.

50 Evidentemente, la destilación se puede realizar también en un evaporador de capa fina o de evaporación molecular por gravedad. Para esto se conduce la mezcla de reacción, preferentemente varias veces en un circuito, a presión reducida, por ejemplo a de 20 a 700 mbar, preferentemente de 30 a 500, de forma particularmente preferente de 50 a 150 mbar y una temperatura de 40 a 80 °C a través del aparato.

Ventajosamente se puede introducir un gas inerte, preferentemente un gas que contiene oxígeno, de forma particularmente preferente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire pobre) al aparato de destilación, por ejemplo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,2 a 0,8 y de forma particularmente preferente de 0,3 a 0,7 m³/m³h con respecto al volumen de la mezcla de reacción.

- 5 Después de la realización de las etapas (iii), (iv) y (v) permanece un producto como producto de cola que presenta la pureza que se ha descrito anteriormente.

La invención se explica con más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 10 Acrilato de heonona mediante transesterificación con catalizador que contiene titanio

En un reactor pulido plano de 4 l con columna aplicada (relleno Montz A3-500), refrigerador, divisor de líquido, agitador de ancla así como introducción de aire pobre se disponen acrilato de etilo (1500 g), MeHq (2 g), ácido acrílico (2,5 g) así como heonona (694 g) y se calientan con introducción de aire pobre y agitación. Para la deshidratación se destila acrilato de etilo y se complementa acrilato de etilo fresco. Se dosifica tetraisopropoxilato de titanio (14 g) a una temperatura de cola de 79 °C y se calienta adicionalmente a 102 °C de temperatura de cola. Después del comienzo de la ebullición se ajusta una relación de retorno de 5:2. Se dosifica por porciones acrilato de etilo en las cantidades que se corresponden al destilado. Después de 5,5 h se dosifican posteriormente 20 g de catalizador. La temperatura de cola aumenta en el transcurso de la reacción a 104 °C. A intervalos regulares se toman muestras de cola y destilado para observar la evolución de la reacción. Después de 17 h de tiempo de reacción, la CG (% líq.) muestra un contenido del 98,8 % de acrilato de heonona así como 1,2 % de alcohol residual (excepto acrilato de etilo). Se añaden 150 ml de agua, la mezcla de reacción se filtra a través de una frita llena de arena y se concentra al vacío.

El producto se obtiene después de una filtración de aclarado con un rendimiento de 830 g con una pureza del 96 % (CG líq. %). En la CG se pueden detectar dos productos secundarios desconocidos con en total el 1,7 %, pero ningún producto de adición de Michael. El contenido de alcohol residual asciende al 2,2 %.

Ejemplo 2

Acrilato de heonona mediante transesterificación con catalizador que contiene titanio

En un reactor pulido plano de 4 l con columna aplicada (relleno Montz A3-500), refrigerador, divisor de líquido, agitador de ancla, así como introducción de aire pobre se disponen acrilato de etilo (1500 g), MeHQ (2 g), ácido fosfórico (12 g) así como heonona (694 g) y se calientan con introducción de aire pobre y agitación. Para la deshidratación se destila acrilato de etilo y se complementa acrilato de etilo fresco. Se dosifica tetraisopropoxilato de titanio (14 g) a una temperatura de cola de 76 °C y se calienta adicionalmente a 103 °C de temperatura de cola. Después del comienzo de la ebullición se ajusta una relación de retorno de 5:2. Después de 4 h se dosifican posteriormente 14 g de catalizador. La temperatura de cola aumenta en el transcurso de la reacción a 104 °C. A intervalos regulares se toman muestras de cola y destilado para observar la evolución de la reacción. Después de 16,5 h de tiempo de reacción, la CG (% líq.) muestra un contenido del 97 % de acrilato de heonona así como 0,8 % de alcohol residual (excepto acrilato de etilo). Se añaden 150 ml de agua, la mezcla de reacción se filtra a través de una frita llena de arena y un filtro Seitz.

La mezcla de reacción se concentra al vacío. El producto se obtiene con un rendimiento de 787 g con una pureza del 95,4 % (CG líq. %). En la CG se puede detectar un producto secundario desconocido con en total el 1,1 %, pero ningún producto de adición de Michael. El contenido de alcohol residual asciende al 1,6 %, el contenido en acrilato de etilo, al 1,7 %.

Ejemplo comparativo 1

Acrilato de heonona mediante transesterificación con catalizador que contiene titanio

45 En un reactor pulido plano de 0,75 l con columna aplicada, refrigerador, divisor de líquido, agitador de ancla así como introducción de aire pobre se disponen acrilato de etilo (500 g), MeHQ (0,23 g), PTZ (0,02 g) así como heonona (150 g) y se calientan con introducción de aire pobre y agitación con una temperatura de baño de 80 °C. Para la deshidratación se destila acrilato de etilo y se complementa acrilato de etilo fresco. Se dosifica tetraisopropoxilato de titanio (5 g) y se calienta adicionalmente a 97 °C de temperatura de cola. Se aplica un vacío de 900 mbar, que en el transcurso de la reacción se eleva hasta a 970 mbar. Después del comienzo de la ebullición se

ajusta una relación de retorno de 10:1. La temperatura de cola aumenta en el transcurso de la reacción a 105 °C. A intervalos regulares se toman muestras de cola y destilado para observar la evolución de la reacción. Después de 5 h de tiempo de reacción, la CG (% líq.) muestra un contenido del 43 % de acrilato de heonona, el 45 % de producto de adición de Michael (producto de adición de Michael del alcohol en acrilato de etilo identificado mediante CG-EM) así como el 12 % de alcohol residual (excepto acrilato de etilo). Se interrumpe la prueba.

Ejemplo comparativo 2

Acrilato de heonona mediante transesterificación con catalizador que contiene zirconio

En un reactor pulido plano de 4 l con columna aplicada (relleno Montz A3-500), refrigerador, divisor de líquido, agitador de ancla así como introducción de aire pobre se disponen acrilato de etilo (1500 g), MeHQ (1,97 g) así como heonona (694 g) y se calientan con introducción de aire pobre y agitación a una temperatura de fondo de 45 °C. Se dosifica acetilacetato de Zr (IV) (12,2 g) y se calienta adicionalmente a una temperatura de fondo de 76-80 °C a una presión de 930 mbar. La relación de retorno se varía entre 10:1 y 5:2. A intervalos regulares se toman muestras de cola y destilado para observar la evolución de la reacción. Después de 11 h de tiempo de reacción, la CG (% líq.) muestra un contenido del 15 % de acrilato de heonona, el 20 % de producto de adición de Michael (producto de adición de Michael del alcohol en acrilato de etilo identificado mediante CG-EM), en total >3 % de productos secundarios desconocidos así como el 60 % de alcohol residual (excepto acrilato de etilo). Se interrumpe la prueba. En el caso del producto secundario se trata del producto de adición de Michael del alcohol en acrilato de etilo.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de (met)acrilato de heonona mediante la transesterificación de (met)acrilato de alquilo con 2-hidroxietiloxazolidinona, también llamada heonona, que comprende las etapas:
- 5 (i) dejar reaccionar (met)acrilato de alquilo con heonona en presencia de un catalizador que contiene titanio(IV) o zirconio (IV) y un estabilizante en presencia de un agente de arrastre, que forma con el alcohol unido en el (met)acrilato de alquilo un azeótropo,
- (ii) destilación continua del azeótropo de agente de arrastre y alcohol, llevándose a cabo las etapas (i) y (ii) al mismo tiempo hasta que la heonona haya reaccionado en esencia por completo,
- 10 (iii) adición de agua a la mezcla de productos obtenida en las etapas (i) y (ii), que contiene (met)acrilato de heonona, y separación del hidrolizado del catalizador que contiene titanio (IV) o zirconio (IV) mediante filtración,
- (iv) destilación del (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado y agente de arrastre de la mezcla de productos,
- (v) destilación de agua de la mezcla de productos,
- pudiendo llevarse a cabo la etapa (iv) también antes de la etapa (iii) y pudiendo llevarse a cabo las etapas (iv) y (v) también en una etapa de destilación, **caracterizado por que** las etapas (i) y (ii) se llevan a cabo en presencia de un
- 15 ácido inorgánico u orgánico adicional.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el agente de arrastre es el (met)acrilato de alquilo.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** el agente de arrastre es un disolvente independiente distinto de (met)acrilato de alquilo.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizado por que** el agente de arrastre está seleccionado del grupo compuesto por n-heptano y ciclohexano.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** las etapas (iv) y (v) se llevan a cabo en una etapa de destilación común.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** el (met)acrilato de alquilo es el (met)acrilato de metilo o etilo.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** el catalizador contiene tetraisopropilato de titanio(IV).
8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** el estabilizante es metilhidroquinona.
- 30 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado por que** del azeótropo destilado en la etapa (ii) de agente de arrastre y alcohol mediante lavado con agua se separa el alcohol y se devuelve el agente de arrastre al recipiente de reacción.
10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado por que** después de la etapa (v) se obtiene un (met)acrilato de heonona con un contenido de producto secundario de <2 % en peso.