

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 720 326**

51 Int. Cl.:

C07C 67/08 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2011** E 11176426 (2)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2019** EP 2554535

54 Título: **Procedimiento para preparar ésteres de ácido (met)acrílico de polioles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2019

73 Titular/es:

COGNIS IP MANAGEMENT GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

BARO, JUERGEN y
BALLIN, JEAN-MARC

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 720 326 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 preparar ésteres de ácido (met)acrílico de polioles

Campo de la invención

5 La invención se refiere un nuevo procedimiento para preparar ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polihídricos (polioles).

Estado de la técnica

10 Los ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polihídricos, principalmente del grupo de los alcoholes alifáticos saturados 2- a 6-hídricos y sus productos de oxalquilación encuentran una importancia creciente en calidad de componentes altamente reactivos en sistemas de curado por radiación. Tales ésteres de ácido (met)acrílico polifuncionales pueden usarse para el curado mediante radiación electrónica o como componente de tintas de impresión que curan con UV o lacas de recubrimiento correspondientes, masillas de relleno, composiciones de moldeo o de lechada, así como en pegamentos, principalmente pegamentos que curan de modo anaeróbico. Sin embargo, su preparación no está exenta de problemas. Principalmente se requieren productos incoloros con número ácido bajo y alta estabilidad durante el almacenamiento que prácticamente no presenten un olor inherente. Por lo general, aquí queda excluida una purificación mediante destilación de los ésteres de ácido (met)acrílico del tipo en cuestión debido a su alto peso molecular y a su alta reactividad. Por lo tanto, los productos deben obtenerse como productos de reacción de esterificación tan incoloros como sea posible. La realización de la reacción de esterificación requiere el uso conjunto de inhibidores altamente eficientes que, por su parte, no provoquen reacciones secundarias no deseadas, por ejemplo, decoloraciones.

20 El procedimiento de producción industrial dominante para la esterificación directa de ácido (met)acrílico con compuestos de hidroxilo se basa en el uso de disolventes orgánicos volátiles en calidad de medio de reacción líquido, también conocido como procedimiento de disolvente. Disolventes orgánicos volátiles adecuados son, por ejemplo, tolueno, ciclohexano, metilciclohexano o n-heptano que además se utilizan como medio de arrastre azeotrópico para remover continuamente el agua de reacción resultante de la mezcla de reacción y después del final de reacción se separan nuevamente mediante destilación. Descripciones correspondientes de procedimientos se encuentran, por ejemplo, en las publicaciones US-6,838,515 y EP-A-127,766. A pesar de retirar mediante destilación los disolventes orgánicos volátiles, no obstante, después del final de reacción permanecen siempre trazas residuales de disolventes en los (met)acrilatos monoméricos y oligoméricos preparados de esta manera, cuyas cantidades se encuentran en el intervalo de 50 - 10000 ppm.

30 Puesto que el uso de disolventes orgánicos se reglamenta de manera creciente desde el punto de vista de la protección ambiental, gana importancia un procedimiento alternativo de producción en el cual la esterificación directa de ácido (met)acrílico con compuestos de hidroxilo se realiza en ácido (met)acrílico mismo como medio de reacción sin usar disolventes orgánicos volátiles; un procedimiento que también se conoce como procedimiento libre de disolventes. En tal caso, el agua de reacción resultante se retira por medio de destilación de la mezcla de reacción en forma de una mezcla de agua/ácido (met)acrílico. Procedimientos correspondientes se describen, por ejemplo, en las publicaciones EP-B-449 919 y EP-B-1 204 472. De esta manera pueden prepararse (met)acrilatos monoméricos y oligoméricos completamente libres de disolventes que se emplean, entre otras, allí donde las trazas de disolventes orgánicos volátiles pueden desplegar un olor inherente no deseado como, por ejemplo, en el sector de los embalajes.

40 Ambas tecnologías de producción han sido perfeccionadas continuamente en el transcurso de los años, en cuyo caso los puntos esenciales se encontraban en la optimización del rendimiento y la minimización del empleo de materias primas. Por el contrario, hasta ahora se ha prestado menos atención a la pureza resultante de los (met)acrilatos monoméricos y oligoméricos preparados de esta manera. Por pureza, en la literatura especializada relevante, generalmente se entiende el contenido total de especies de sustancias total o parcialmente (met)acriladas en el producto final, el cual se calcula a partir del contenido residual de compuestos de hidroxilo no reaccionados y generalmente se encuentra por encima de 97% (porcentaje del área de CG).

50 Sin embargo, esta definición muy difundida del término pureza, tomada estrictamente, no expresa nada sobre el contenido presente en realidad de la especie de sustancia completamente (met)acrilada en el producto final y, por lo tanto, es insatisfactoria. En el contexto de la presente invención, por lo tanto, por "pureza" se entiende el contenido de especies de sustancias completamente (met)acriladas en ésteres de ácido (met)acrílico. Aquí, por especies de sustancias completamente (met)acriladas ha de entenderse que todos los grupos OH del componente de alcohol del éster (met)acrílico se encuentran presentes en forma esterificada. Esta definición del término pureza, que se aplica estrictamente en el contexto de la presente invención, tiene una importancia particular principalmente en lo que respecta al hecho de que para (met)acrilatos polifuncionales monoméricos y oligoméricos la identificación y clasificación de sustancias bajo REACH (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) es exclusivamente por medio de números CAS, con requisitos de pureza correspondientes relacionados a la especie respectiva de sustancia completamente (met)acrilada (véase la publicación ECHA "Guidance for Identification and Naming of Substances under REACH - June 2007"). De esta manera, por ejemplo, para las llamadas "mono-constituent substances" [sustancias mono-constituyentes] según REACH, a las cuales pertenecen, por ejemplo, diacrilato de 1.6-

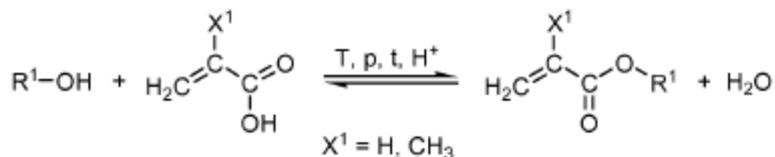
hexanodiol, triacrilato de tripropilenglicol y triacrilato de trimetilolpropano, se requieren pureza de al menos 80%, con respecto a la especie de sustancia completamente acrilada, deseada en el producto final.

5 Por la literatura especializada se conoce que, a manera de ejemplo, los acrilatos monoméricos polifuncionales, tales como acrilato de 1.6-hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano y tetraacrilato de pentaeritritol representan mezclas de especies de sustancias con diferentes grados de acrilación y otros productos secundarios en los cuales la especie de sustancia completamente acrilada, deseada, es solamente una parte de la mezcla (cf. R. H. Hall, F. P. B. Van Der Maeden, A. C. C. M. Willemsen, Spec. Chem., 7, 56-64 (1987) y M. Matsunaga, Y. Matsushima, H. Ohtani, S. Tsuge, Anal. Sci., 17, 1295-1299 (2001)).

10 Tales (met)acrilatos monoméricos y oligoméricos polifuncionales, que se basan en compuestos de polihidroxilo, que están alcoxilados con óxido de etileno y/u óxido de propileno, se caracterizan por composiciones aún más complejas. Tales productos presentan siempre, dependiendo del procedimiento, una curva de distribución con diferentes grados de alcoxilación alrededor de un valor medio de modo que el número de las posibles especies de sustancias completa y parcialmente (met)acriladas depende no solamente de la cantidad de grupos hidroxilo disponibles, sino también está ligado, de una manera multiplicativa, con la cantidad de las especies de polihidroxilo alcoxiladas de manera diferente.

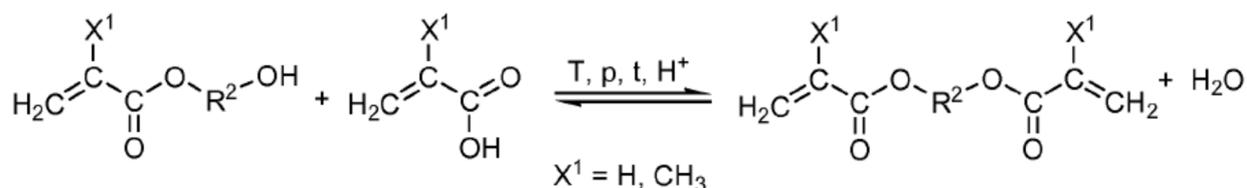
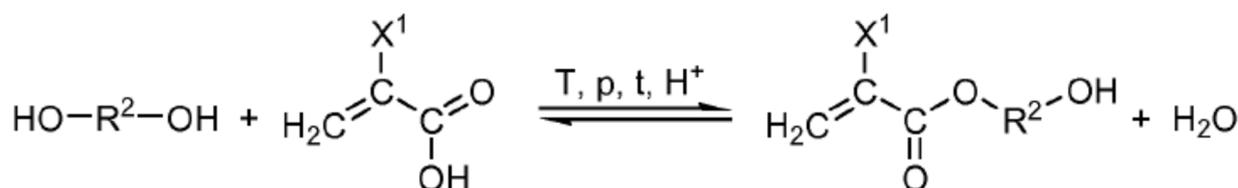
15 Investigaciones correspondientes sobre la composición de tales acrilatos monoméricos y oligoméricos alcoxilados, polifuncionales, tales como diacrilato de 1.6-hexanodiol etoxilado, diacrilato de neopentilglicol propoxilado, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, triacrilato de glicerina propoxilado y diacrilato de polipropilenglicol se encuentran en T. Marek, U. Gröllman, DIC Technical Review, No. 5, 85-93 (1999), M. Matsunaga, Y. Matsushima, H. Yokoi, H. Ohtani, S. Tsuge, Anal. Sci., 18, 277-281 (2002) y S. J. Yoo, G. V. Pace, B. K. Khoo, J. Lech, T. G. Hartman, RadTech Report, mayo/junio, 60-68 (2004).

La esterificación directa, catalizada con ácido, de ácido (met)acrílico con compuestos de monohidroxilo puede considerarse, en una primera aproximación, todavía como reacción sencilla de equilibrio de fases en la cual el equilibrio de fases puede desplazarse casi completamente hacia el lado del producto, eliminando continuamente el agua de reacción de la mezcla de reacción mediante una selección adecuada de temperatura, presión y tiempo de reacción.

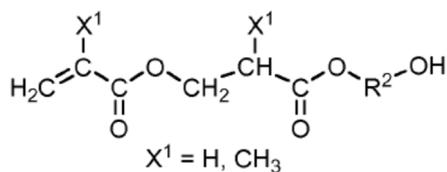


25 El producto final contiene por regla general la especie completamente (met)acrilada, deseada, con una pureza superior a 97%.

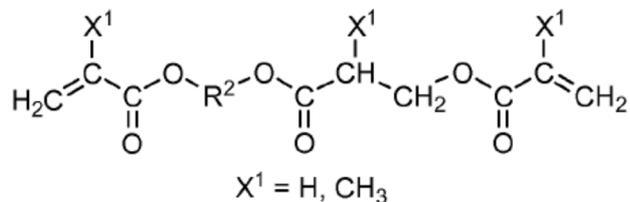
30 Para compuestos de polihidroxilo, el desarrollo de la esterificación de ácido (met)acrílico es, por el contrario, esencialmente más complejo que en el caso descrito por L.-D. Shiau, T.-R. Ling, D.-S. Tseng, Chem. Eng. Comm., 179, 133-148 (2000), puesto que transcurren, unas al lado de otras, diferentes reacciones de equilibrio de fases acopladas entre sí, que dependiendo del régimen de reacción también pueden conducir a cantidades sustanciales de (met)acrilatos monoméricos u oligoméricos parcialmente (met)acrilados en el producto final.



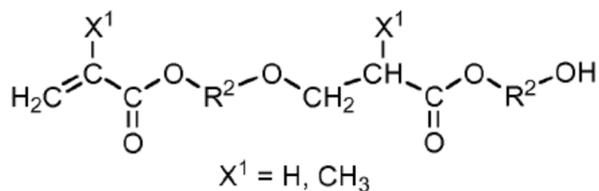
35 Además, tal como exponen R. H. Hall, F. P. B. Van Der Maeden, A. C. C. M. Willemsen, Spec. Chem., 7, 56-64 (1987), estos metacrilatos monoméricos u oligoméricos parcialmente (met)acrilados, como también el ácido (met)acrílico no reaccionado y los compuestos de no reaccionado de polihidroxilo, pueden participar en reacciones secundarias, tales como las adiciones de Michael, con las especies de sustancia completamente (met)acriladas, así como entre sí.



Producto de adición de Michael mono(met)acrilato/ácido (met)acrílico

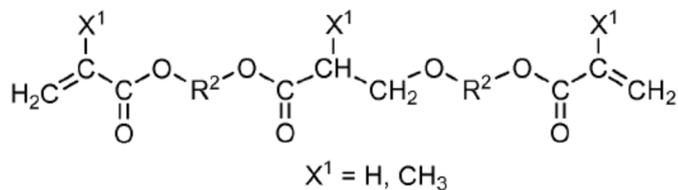


Producto de adición de Michael di(met)acrilato/ácido (met)acrílico

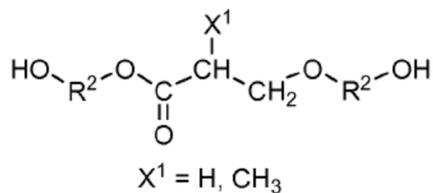


5

Producto de adición de Michael mono(met)acrilato/mono(met)acrilato

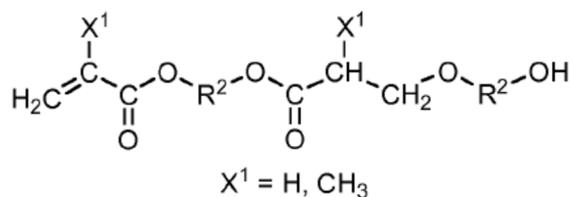


Producto de adición de Michael di(met)acrilato/mono(met)acrilato



10

Producto de adición de Michael mono(met)acrilato/diol



Producto de adición de Michael di(met)acrilato/diol

La presencia de (met)acrilatos monoméricos u oligoméricos parcialmente (met)acrilados, así como de productos de adición de Michael en el producto final conduce obligatoriamente a una pérdida considerable de pureza con respecto a las especies de sustancia completamente (met)acriladas, deseadas.

5 Aunque muchos acrilatos monoméricos conocidos, tales como diacrilato de 1.6-hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano o tetraacrilato de pentaeritritol contienen más de 97% de especies de sustancias acriladas, entonces su contenido de especies completamente acriladas, deseadas se encuentra frecuentemente, no obstante, significativamente por debajo de 80 %. Los productos secundarios no deseados como los productos de adición de Michael o las especies de sustancias parcialmente acriladas causan aquí no solamente una pureza reducida, sino también pueden afectar considerablemente el perfil de propiedades. De esta manera, los
10 (met)acrilatos monoméricos y oligoméricos parcialmente (met)acrilados conducen a viscosidades más altas debido a la formación de enlaces de puentes de hidrógeno por sus grupos hidroxilo libres, así como a pérdidas en la reactividad ocasionada por la falta de enlaces dobles. Los productos de adición de Michael, debido a su alto peso molecular, provocan también un incremento de viscosidad y reducen la densidad de enlace doble ya que se consumen enlaces dobles para su formación.

15 Descripción de la invención

Fue objeto de la presente invención, a la luz de las relaciones antes expuestas, proporcionar un nuevo procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico de alcoholes polihídricos, libres de disolventes; en tal caso, los ésteres de ácido (met)acrílico accesibles mediante el nuevo procedimiento cumple la condición de que al menos 80% molar de los grupos OH presentes en los polioles empleados se encuentran en forma esterificada lo cual corresponde
20 a una pureza de al menos 80% en el sentido de la definición antes expuesta.

De manera sorprendente se ha encontrado que una adición por porciones de ácido (met)acrílico a polioles con exclusión subsiguiente o simultánea del agua de reacción formado durante la esterificación conduce a una pureza de al menos 80 % - con respecto a la especie completamente acrilada, deseada, en el producto final, en cuyo caso han de cumplirse parámetros especiales.

25 Es objeto de la presente invención un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico de polioles, donde el contenido en estos ésteres de especies en las cuales todos los grupos OH de los polioles están esterificados es de 80% molar o más, mediante la reacción de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de catalizadores ácidos de esterificación y en presencia de inhibidores de polimerización, donde se opera con mezcla de reacción líquidas a temperatura ambiente que se encuentran libres de disolventes y/o agentes de arrastre azeotrópicos
30 no reactantes, donde el agua de condensación resultante es extraída de la fase gaseosa del espacio de reacción, caracterizado por que se dosifica ácido (met)acrílico en 4 a 16 porciones, en cuyo caso son válidas las siguientes condiciones:

- la cantidad de las porciones individuales de ácido (met)acrílico se ajusta respectivamente en el intervalo de 5 a 40 % molar -con respecto a la totalidad de los grupos OH de los polioles empleados,

35 • el número de las porciones de ácido (met)acrílico multiplicada por la cantidad de las porciones empleadas de ácido (met)acrílico (en % molar) da lugar a un valor de al menos 100 (% molar),

- la temperatura de reacción se ajusta a un valor en el intervalo de 70 a 150 °C y

- el agua resultante durante la reacción se elimina a presión reducida del espacio de reacción, donde la presión reducida se encuentra en 600 hPa o menos.

40 Por "disolventes y/o agentes de arrastre azeotrópicos no reactantes" se entienden aquellos disolventes o agentes de arrastre azeotrópicos que en las condiciones de reacción del procedimiento según la invención son químicamente inertes. La indicación anterior "donde se opera con mezcla de reacción líquidas a temperatura de reacción que están libres de disolventes y agentes de arrastre azeotrópicos no reactantes" significa, por lo tanto, que en el procedimiento según la invención se prescinde de disolventes o de agentes de arrastre azeotrópicos de este tipo.

45 Tal como se ha descrito, la dosificación de ácido (met)acrílico se efectúa en 4 a 16 porciones. En este contexto, también puede hablarse de etapas procedimentales sucesivas. La primera dosificación de ácido (met)acrílico es en este sentido la primera etapa procedimental, la segunda dosificación de ácido (met)acrílico es entonces la segunda etapa procedimental, etc.

50 En una forma de realización, después de la adición de cada porción de ácido (met)acrílico se aplica un gradiente de vacío de modo que la mezcla de reacción hierva continuamente. En una forma de realización, el agua resultante durante la reacción se retira continuamente del espacio de reacción.

55 En una forma de reacción, la porción de ácido (met)acrílico respectivamente subsiguiente se dosifica solamente si el número ácido de la mezcla de reacción cae por debajo de un valor de 100 mg de KOH/g. En tal caso, principalmente se prefiere si el número ácido de la mezcla de reacción durante la siguiente etapa procedimental es igual o superior al de la etapa procedimental precedente. En la última etapa procedimental el número ácido se ajusta preferiblemente

- más bajo que el número ácido de la penúltima etapa procedimental; esto tiene la ventaja de que de esta manera se abrevia las etapas de lavado alcalinas que van después; especialmente, el número ácido en el producto final terminado se ajusta preferentemente a un valor por debajo de 1 mg de KOH/g, para que el producto final sea estable durante el almacenamiento y se impida una hidrólisis ácida autocatalítica del acrilato y una pérdida asociada de las propiedades de producto.
- 5 El ácido (met)acrílico se dosifica en 4 a 16 porciones. En tal caso se prefiere particularmente dosificar el ácido (met)acrílico en cantidades respectivamente iguales, principalmente de manera respectiva en cantidades en el intervalo de 5 a 25 % molar y de modo muy particularmente preferido en el intervalo de 10 a 20 % molar.
- 10 En una forma de realización particularmente preferida la cantidad total de las porciones dosificadas de ácido (met)acrílico es de 105 a 160 % molar con respecto a la totalidad de los grupos OH de los polioles empleados.
- 15 En el contexto de la presente invención, por polioles se entienden sustancias orgánicas que presentan dos o más grupos OH por molécula. Los grupos OH individuales de los polioles pueden ser, de manera respectivamente independiente unos de otros, grupos OH primarios, secundarios o terciarios. Cuadros compuestos de poli hidroxilo alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Ejemplos de polioles adecuados son, por ejemplo: glicerina, trimetilolpropano, tripropilenglicol, dipropilenglicol, 1.4-ciclohexandimetanol, triciclodecandimetanol, neopentilglicol, 3-metil-1.5-pentanodiol, 1.6-hexanodiol, 1.10-decanodiol, polietilenglicoles con diferente peso molecular, polipropilenglicoles con diferente peso molecular, pentaeritritol, dipentaeritritol, ditrimetilolpropano, diglicerina, triglicerina, poliglicerinados con diferentes pesos moleculares, así como derivados etoxilados y/o propoxilados de modo correspondiente.
- 20 Además de los grupos OH, los polioles también contienen opcionalmente otros grupos funcionales, principalmente aquellos que son inertes en las condiciones de reacción, por ejemplo, polioles de poliéter o polioles de poliuretano.
- Como catalizadores de esterificación se emplean ácidos orgánicos o inorgánicos fuertes que presentan un valor de pKa de 2.5 o menos. Ejemplos típicos de ácidos orgánicos fuertes son, por ejemplo, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico; ejemplos de ácidos inorgánicos fuertes son, por ejemplo, ácido sulfúrico y ácido fosfórico. Pero también pueden emplearse resinas de intercambio iónico muy ácidas y zeolitas.
- 25 Como inhibidores de polimerización adecuados pueden emplearse, por ejemplo, quinolonas, alquilfenoles, alcoxilfenoles y fenotiazinas, en cuyo caso particularmente se prefiere 4-metoxifenol. Otros ejemplos de inhibidores adecuados de polimerización pueden tomarse de la publicación WO-A-2009/106550.
- La temperatura de reacción se encuentra, tal como se descrito antes, en el intervalo de 70 a 150 °C. De preferencia se opera en el intervalo de 80 a 120°C.
- 30 Tal como se ha descrito antes, el agua resultante durante la reacción se retira del espacio de reacción a presión reducida, por lo cual se entiende una presión de 600 hPa bares o menos. De preferencia se opera a presiones de 400 hPa bares o menos.
- 35 Ajustando un gradiente de vacío adecuado se provoca que el agua de reacción formada durante la esterificación se elimine rápida y efectivamente. El agua de reacción se destila en este caso como una mezcla de agua-ácido (met)acrílico, en cuyo caso, preferentemente se opera en reactores que están equipados con condensadores de reflujo o columnas de destilación. Dependiendo del desempeño de separación y de la proporción de reflujo, se extrae una fase de vapor a través de los condensadores de reflujo o columnas de destilación la cual está enriquecida con agua con menor punto de ebullición, mientras que el reflujo líquido está enriquecido con el ácido (met)acrílico con un mayor punto de ebullición. De esta manera se minimizan las pérdidas por evaporación de ácido (met)acrílico que se presentan respectivamente y se optimiza el empleo de la materia prima.
- 40 En una forma preferida de realización, en un reactor se cargan inicialmente los polioles, el inhibidor de polimerización y el catalizador ácido haciendo pasar aire a través de estos, y luego se dosifica la primera porción de ácido (met)acrílico, en cuyo caso toda la cantidad de adición de ácido (met)acrílico se ajusta preferentemente a un valor en el intervalo de 105 – 160 % molar. Después de reducir la presión y de calentar a la temperatura de reacción se aplica un gradiente de vacío (véase la figura 1) de modo que la mezcla de reacción se mantiene en ebullición continuamente durante un período de tiempo fijado para retirar el agua de reacción tan completamente como sea posible de la mezcla de reacción. La porción de ácido (met)acrílico respectivamente subsiguiente se adiciona, es decir se inicia la siguiente etapa procedimental, solamente si el número ácido de la mezcla de reacción cae por debajo de un valor de 100 mg de KOH/g. Antes de iniciar la última etapa procedimental, el número ácido debe caer preferentemente por debajo de un valor de 50 mg de KOH/g.
- 45 El procedimiento descrito para la primera etapa procedimental también se repite a continuación para las otras etapas procedimentales. Opcionalmente, en una de estas etapas procedimentales subsiguientes puede adicionarse más catalizador ácido y también más inhibidor de polimerización.
- 50 El tratamiento de la mezcla de reacción puede efectuarse, por ejemplo, mediante neutralización, lavado y filtración según todos los procedimientos conocidos de manera correspondiente por el especialista en la materia.
- 55

Ejemplos

1. Sustancias empleadas

Ácido acrílico - BASF SE (número CAS) 79-10-7, peso molecular: 72.06 g/mol)

Tripropilenglicol - LyondellBasell (número CAS) 24800-44-0, peso molecular: 192.26 g/mol)

5 Ácido metanosulfónico (70 % en peso) - BASF SE (número CAS) 75-75-2, peso molecular: 96.10 g/mol)

Ácido sulfúrico (95 % en peso) - Quaron France (número CAS) 7664-93-9, peso molecular: 98.08 g/mol)

Ácido fosfínico (50 % en peso) - Minakem S.A.S (número CAS) 6303-21-5, peso molecular: 66.00 g/mol)

4-Metoxifenol - Acros Chimica (número CAS) 150-76-5, peso molecular: 124.14 g/mol)

Carbonato de sodio anhidro - Quaron France (número CAS) 497-19-8, peso molecular: 105.99 g/mol)

10 Carbonato de sodio decahidrato - Disachim S.A. (número CAS) 6132-02-1, peso molecular: 286.14 g/mol)

Sulfato de sodio anhidro - Brenntag N.V. (número CAS) 7757-82-6, peso molecular: 142.04 g/mol)

Dicalite 4158 (silicato de sodio/potasio/aluminio natural) - Dicalite Europe N.V. (número CAS) 93763-70-3)

2. Procedimientos de medición y de ensayo

• número ácido: según norma NF EN ISO 660

15 • contenido de agua: según norma ISO 4317

• color APHA: según norma ISO 6271

• viscosidad: según norma ISO 2555

• cromatografía de gases:

cromatógrafo de gases: 430-GC de Varian

20 columna: CP-Sil 8 CB (10 m de longitud, 0.15 mm de diámetro interno, espesor de capa de película 0.12 µm) de Agilent Technologies

gas portador: helio

volumen de inyección: 5.0 µl

inyección dividida: 1 : 100

25 detector: ionización por llama

temperatura de inyector: 300 °C

temperatura de detector: 350 °C

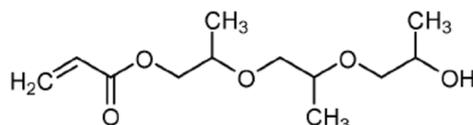
programa de temperatura: 120 °C durante 2 minutos, calentamiento 120-300 °C con 20 °C por minuto/ 300 °C durante 5 minutos

30 preparación de la muestra: ninguna (inyección directa)

asignación de pico, cromatografía de gases:

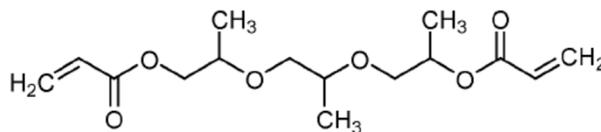
A continuación se indican los tiempos de retención de sustancias individuales junto con su estructura y la denominación química:

tiempo de retención = 3.6 minutos



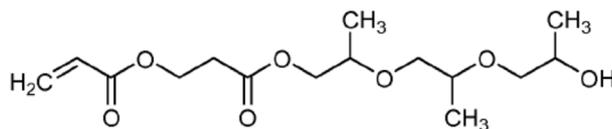
Monoacrilato de tripropilenglicol

tiempo de retención = 5.2 minutos



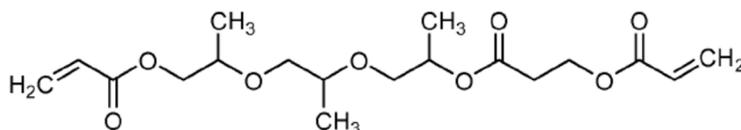
Diacrilato de tripropilenglicol

5 tiempo de retención = 6.0 minutos



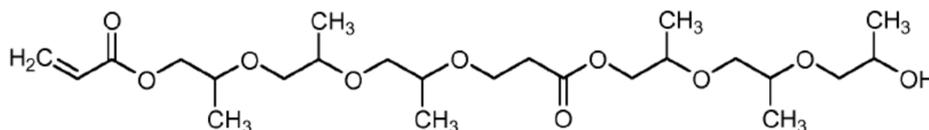
producto de adición de Michael monoacrilato de tripropilenglicol /ácido acrílico

tiempo de retención = 7.0 minutos



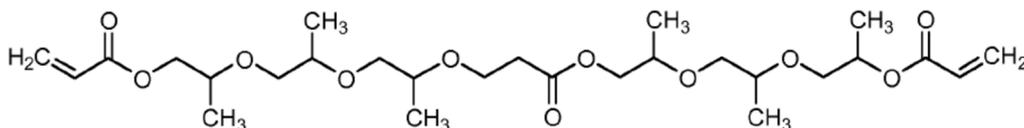
10 producto de adición de Michael diacrilato de tripropilenglicol/ácido acrílico

tiempo de retención = 9.3 minutos



producto de adición de Michael monoacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol

tiempo de retención = 10.0 minutos



15

producto de adición de Michael diacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol

3. Ejemplos de realización

Ejemplo 1 (según la invención)

20 En un reactor de 25 m³ se cargaron inicialmente 10400 kg (54093 moles) de tripropilenglicol haciendo pasar una corriente constante de aire y a 45 °C de temperatura de reactor y luego se ajustó un vacío de 300 hPa.

25 En la primera etapa se adicionaron sucesivamente con agitación 15 kg (121 moles) de 4-metoxifenol, 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, 188 kg (1424 mol) de ácido fosfínico al 50 % en peso y 188 kg (1821 mol) de ácido sulfúrico al 95 % en peso. A continuación, la temperatura de la mezcla de reacción se elevó a 90 °C. En estas condiciones de temperatura/presión se inició la esterificación directa, en cuyo caso continuamente se destilaba una mezcla de agua de reacción y ácido acrílico de manera correspondiente a la composición de la curva de ebullición del estado de equilibrio de fases en cuestión. Después de 1 hora, la presión se redujo paso a paso a temperatura constante de la

ES 2 720 326 T3

mezcla de reacción, primero en 0.25 h a 150 hPa y finalmente en 0.75 h a 100 hPa. La presión de 100 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 40 mg KOH/kg. A continuación, la presión se incrementó nuevamente a 300 hPa.

5 En la segunda etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.75 h a 300 hPa, luego se disminuyó durante 0.15 h a 130 hPa y finalmente descendió durante 1 h a 70 hPa. La presión de 70 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 50 mg KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

10 En la tercera etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.85 h a 300 hPa, luego disminuyó durante 0.15 h a 200 hPa y finalmente descendió durante 1 h a 60 hPa. La presión de 60 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 60 mg de KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

15 En la cuarta etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.85 h a 300 hPa, luego disminuyó durante 0.15 h a 120 hPa y finalmente descendió durante 1 h a 60 hPa. La presión de 60 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 60 mg de KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

En la quinta etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.85 h a 300 hPa, luego disminuyó durante 0.15 h a 120 hPa y finalmente descendió durante 1 h a 90 hPa. La presión de 90 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 70 mg de KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

20 En la sexta etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico y 126 kg (918 mol) de ácido metanosulfónico al 70 % en peso, la presión se mantuvo durante 0.5 h a 300 hPa, disminuyó durante 0.35 h a 250 hPa, durante 0.15 h a 140 hPa y finalmente descendió durante 1.5 h a 80 hPa. La presión de 80 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 80 mg de KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

25 En la séptima etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.1 h a 300 hPa, luego se disminuyó durante 0.4 h a 140 hPa y finalmente descendió durante 3 h a 80 hPa. La presión de 80 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 100 mg de KOH/kg. A continuación, la presión volvió incrementarse a 300 hPa.

30 En la octava y última etapa se agregaron 1197 kg (16611 mol) de ácido acrílico, la presión se mantuvo durante 0.1 h a 300 hPa, disminuyó durante 0.9 h a 130 hPa, disminuyó durante 1.7 h a 80 hPa, disminuyó durante 0.7 h a 50 hPa, se mantuvo durante 1.5 h y finalmente descendió durante 1.2 h a 10 hPa. La presión de 10 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 30 mg de KOH/kg. Después se ajustó a presión atmosférica.

La figura 1 muestra la presión ajustada durante el tiempo de reacción, con

35 Adición 1: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 2: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 3: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 4: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 5: 15.35 % molar de ácido acrílico

40 Adición 6: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 7: 15.35 % molar de ácido acrílico

Adición 8: 15.35 % molar de ácido acrílico

Temperatura de reacción: 90 °C

45 Los 16623 kg obtenidos de producto crudo fueron enfriados a 55 °C y después, agitando, se introdujeron en 3302 kg de una solución al 15% en peso de carbonato de sodio anhidro en agua desmineralizada que igualmente se había ajustado a 55 °C. Agitando se agregaron lentamente 200 kg de carbonato de sodio y se siguió agitando durante 2 h a 55 °C. Después se dejó reposar durante 3 h a 55 °C sin agitación y, a continuación, se separó la fase acuosa. El contenido de agua de los restantes 15312 kg de producto crudo fue determinado en 2.3 %. Después, el producto crudo fue lavado posteriormente agitando a 55 °C, se introdujeron 3652 kg de una solución al 8.4 % en peso de sulfato de sodio anhidro en agua desmineralizada y durante 0.75 h siguió agitándose a esta temperatura. Después, se dejó

50 reposar durante 5 h a 55 °C sin agitación y, a continuación, se separó la fase acuosa. El producto crudo restante fue

secado mientras se agitaba y se pasaba aire a través del mismo a 55 °C, al vacío, en cuyo caso, en la primera etapa la presión había descendido durante 3.5 h de 1013 hPa a 170 hPa, seguido de 0.7 h a 90 hPa y finalmente de 0.9 h a 10 hPa. Para la purificación y filtración finales, el producto crudo fue enfriado a 40 °C mientras se agitaba; se mezcló con el adyuvante de filtración Dicalite 4158 y después se pasó a través de una prensa de filtro. Resultaron 15000 kg de producto final con los siguientes datos analíticos:

5

Número ácido → 0.15 mg KOH/g

Contenido de agua → 0.15 % en peso

Color APHA → 36

Viscosidad (25.0 °C) → 14 mPa·s

10 El análisis de GC del producto final (figura 2) dio lugar a la siguiente composición (porcentaje de área de GC):

monoacrilato de tripropilenglicol: 9.582%

diacrilato de tripropilenglicol: 80.873%

Productos de adición de Michael:

- monoacrilato de tripropilenglicol/ácido acrílico: 0.379%

15 • diacrilato de tripropilenglicol/ácido acrílico: 2.957%

- monoacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol 0.508%

- diacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol: 4.160%

Residuo: 1.541 %

Ejemplo comparativo

20 En un reactor de 25 m³ se cargaron inicialmente 10400 kg (54093 moles) de tripropilenglicol mientras se introducía una corriente constante de aire y a 45 °C de temperatura de reactor y la presión se redujo a 400 hPa. Luego se agregaron sucesivamente con agitación 15 kg (121 moles) de 4-metoxifenol, 7768 kg (107799 moles) de ácido acrílico, 188 kg (1424 moles) de ácido fosfínico al 50 % en peso y 188 kg (1821 moles) de ácido sulfúrico al 95 % en peso. A continuación, se incrementó la temperatura de la mezcla de reacción a 85 °C y la presión se disminuyó a 370 hPa.

25 En estas condiciones de temperatura y presión se inició la esterificación directa, en cuyo caso se destiló una mezcla de agua de reacción y ácido acrílico de manera correspondiente a la compensación de la curva de ebullición del estado de equilibrio de fases en cuestión. Después de 0.5 h, la presión se redujo paso a paso a temperatura constante de la mezcla de reacción, primero en 0.5 h a 250 hPa, después en 0.75 h a 215 hPa y finalmente en 5.5 h a 100 hPa. La presión de 100 hPa se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 140 mg de KOH/kg. A continuación, la presión se incrementó nuevamente a 370 hPa y se agregaron otros 904 kg (12545 moles) de ácido acrílico y 126 kg (918 mol) de ácido metanosulfónico al 70 % en peso. En consecuencia, la presión se redujo nuevamente paso a paso en 0.75 h a 155 hPa y luego en 2 h a 90 hPa, la cual se mantuvo hasta que el número ácido de la mezcla de reacción cayó por debajo de 120 mg KOH/g. Luego, la presión se incrementó nuevamente a 370 hPa y se agregaron otros 904 kg (12545 moles) de ácido acrílico. Para concluir, la presión se redujo nuevamente paso a paso a 120 hPa en 1.1 h, a 80 hPa en 1.7 h, luego a 30 hPa en 4 h y finalmente a 5 hPa en 2.45 h. la presión de 5 hPa se mantuvo hasta que la mezcla de reacción hubo alcanzado un número ácido de 30 mg de KOH/g. Luego, se ajustó a presión atmosférica.

30

35

La figura 3 muestra la presión ajustada durante el tiempo de reacción con

Adición 1: 99.64 % molar de ácido acrílico

40 Adición 2: 11.60 % molar de ácido acrílico

Adición 3: 11.60 % molar de ácido acrílico

Temperatura de reacción: 85 °C

45 Los 16623 kg obtenidos de producto crudo fueron enfriados a 55 °C y luego se introdujeron para la neutralización, con agitación, en 3302 kg de una solución al 15 % en peso de carbonato de sodio anhidro en agua desmineralizada la cual se había ajustado a 55 °C. Agitando se agregaron lentamente 200 kg de carbonato de sodio decahidrato y se siguió agitando durante 2 h a 55 °C. Después, se dejó reposar durante 3 h a 55 °C sin agitación y, a continuación, se separó la fase acuosa. Fue determinado el contenido de agua de los restantes 15312 kg de producto crudo; después se lavó posteriormente agitando a 55 °C, introduciendo en 3652 kg de una solución al 8.4 % en peso de sulfato de sodio

- 5 anhidro en agua desmineralizada y finalmente se siguió agitando durante 0.75 h a esta temperatura. Luego se dejó reposar durante 5 h a 55 °C sin agitar y, a continuación, se separó la fase acuosa. El producto crudo restante fue secado agitando y haciendo pasar aire a 55 °C al vacío, en cuyo caso, en la primera etapa la presión se redujo en 3.5 h de 1013 hPa a 170 hPa, seguido de 0.7 h a 90 hPa y finalmente de 0.9 h a 10 hPa. Para filtración, el producto crudo fue enfriado, agitando, a 40 °C, fue mezclado con el adyuvante de filtración Dicalite 4158 y luego se puso en una prensa de filtro. Resultaron 15000 kg de producto final con los siguientes datos analíticos:

Número ácido → 0.10 mg KOH/g

Contenido de agua → 0.20 % en peso

Color APHA → 8

- 10 Viscosidad (25.0 °C) → 13 mPa·s

El análisis de GC del producto final (figura 4) dio lugar a la siguiente composición (porcentaje de área de GC):

monoacrilato de tripropilenglicol: 12.021%

diacrilato de tripropilenglicol: 76.092%

Productos de adición de Michael:

- 15
- monoacrilato de tripropilenglicol/ácido acrílico: 0.461%
 - diacrilato de tripropilenglicol/ácido acrílico: 4.348%
 - monoacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol: 0.637%
 - diacrilato de tripropilenglicol/monoacrilato de tripropilenglicol: 4.435%
- residuo: 2.006%

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico de polioles, donde el contenido de especies en estos ésteres en los cuales todos los grupos OH de los polioles están esterificados, es de 80 % molar o más, mediante reacción de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico en presencia de catalizadores ácidos de esterificación y en presencia de inhibidores de polimerización, en cuyo caso se opera con mezclas de reacción líquidas a temperatura de reacción las cuales están libres de disolventes y/o agentes de arrastre azeotrópicos no reactantes, en cuyo caso el agua de condensación resultante se extrae de la fase gaseosa del espacio de reacción, caracterizado porque se dosifica ácido (met)acrílico en 4 a 16 porciones, en cuyo caso son válidas las siguientes condiciones:
- 10 • la cantidad de las porciones individuales de ácido (met)acrílico se ajusta respectivamente en el intervalo de 5 a 40 % molar -con respecto a la totalidad de los grupos OH de los polioles empleados,
- el número de porciones de ácido (met)acrílico multiplicado por la cantidad de las porciones empleadas de ácido (met)acrílico (en % molar) da lugar a un valor de al menos 100 (% molar),
- la temperatura de reacción se ajusta a un valor en el intervalo de 70 a 150 °C y
- el agua resultante durante la reacción se elimina del espacio de reacción a presión reducida,
- 15 en cuyo caso la presión reducida se encuentra en 600 hPa o menos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el ácido (met)acrílico se dosifica en una cantidad respectivamente igual.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, donde después de la adición de cada porción de ácido (met)acrílico se aplica un gradiente de vacío de modo que la mezcla de reacción hierva continuamente.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde el agua resultante durante la reacción se elimina continuamente del espacio de reacción.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde la porción respectivamente subsiguiente de ácido (met)acrílico se agrega solamente si el número ácido de la mezcla de reacción ha caído por debajo de un valor de 100 mg KOH/g.
- 25 6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde el número ácido de la mezcla de reacción durante la etapa procedimental subsiguiente es igual o superior a la de la etapa procedimental anterior con excepción de la última etapa procedimental cuyo número ácido se encuentra más bajo que el número ácido de la penúltima etapa procedimental.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde la cantidad total de las porciones dosificadas de ácido (met)acrílico es de 105 a 160 % molar con respecto a la totalidad de los grupos OH de los polioles empleados.

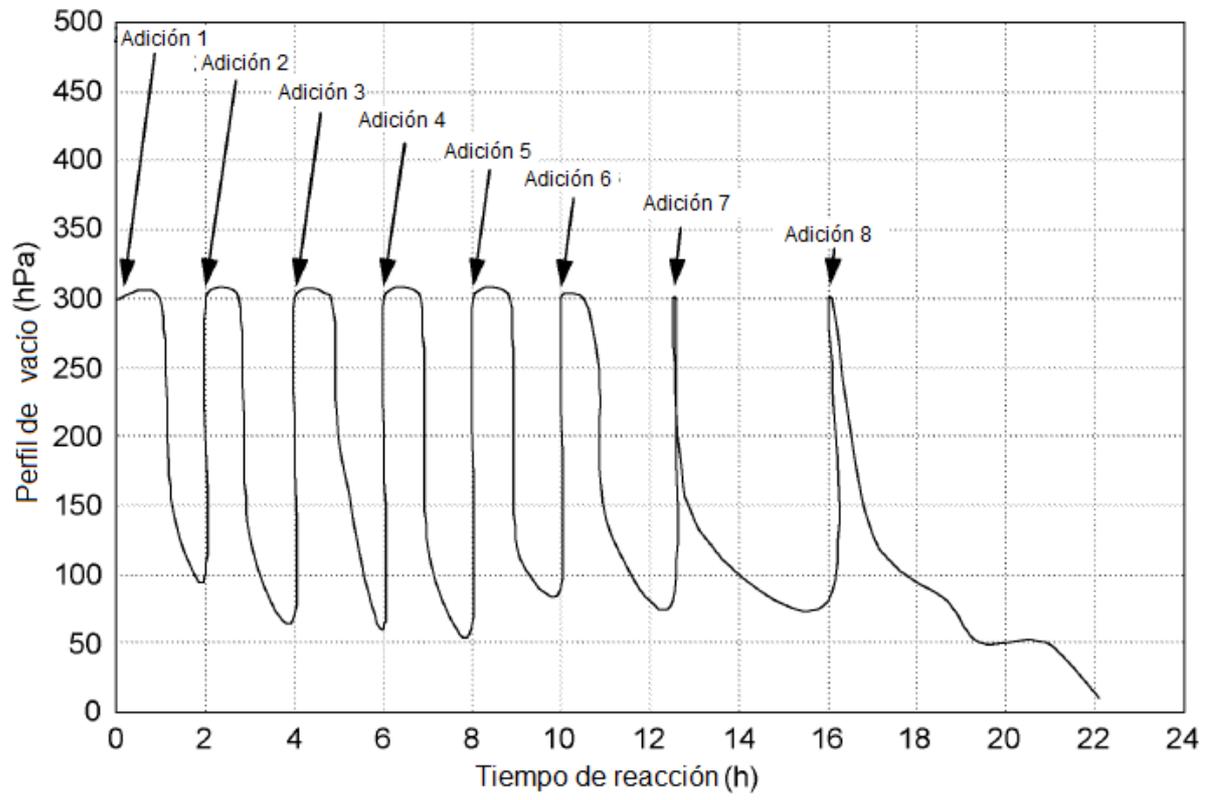


Figura 1

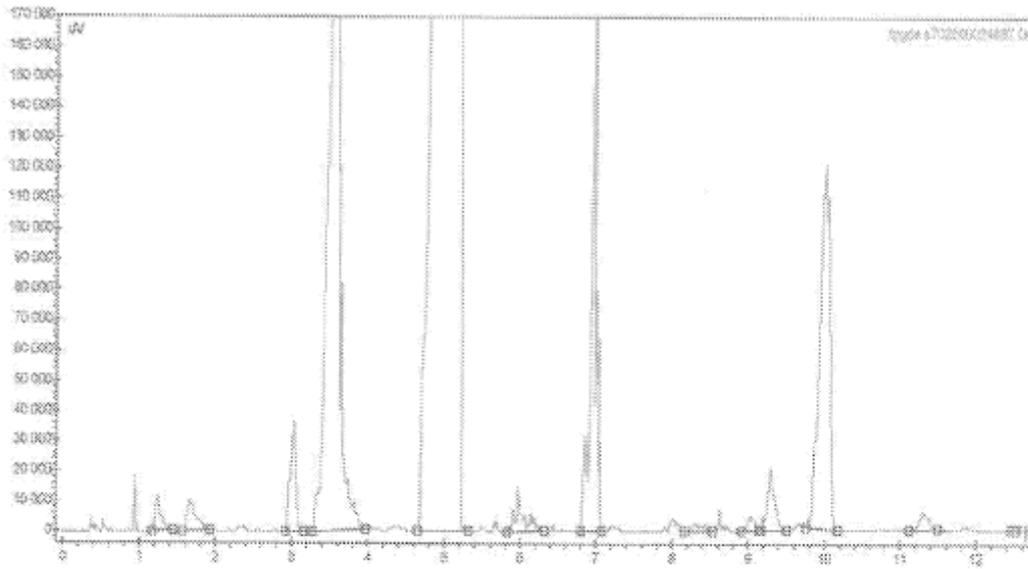


Figura 2

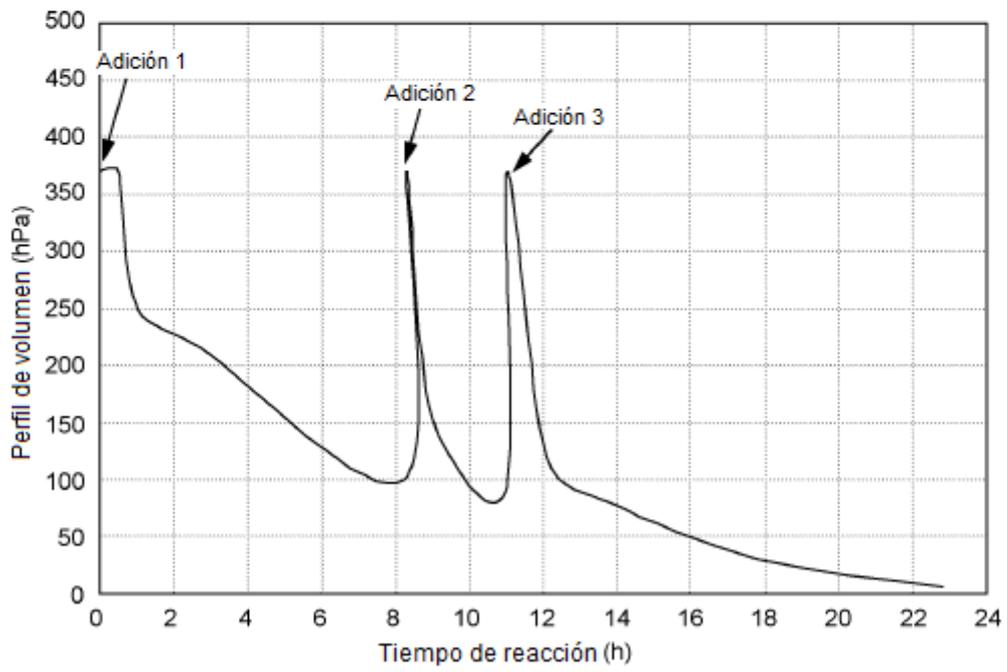


Figura 3

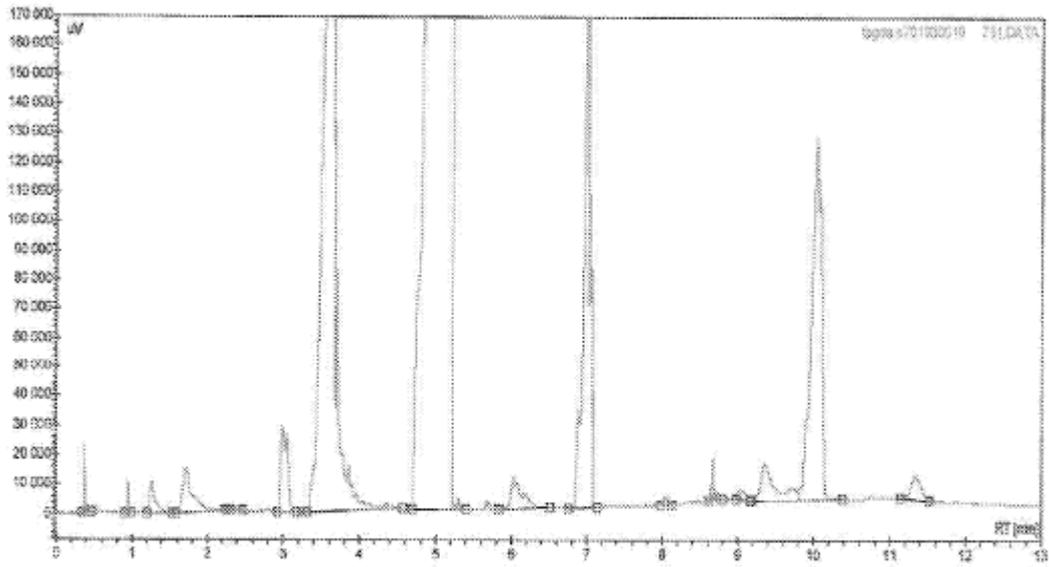


Figura 4