

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 682**

51 Int. Cl.:

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 4/06 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

C08F 222/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2016 PCT/EP2016/053857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2016 WO16135190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2016 E 16705967 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3262129**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida**

30 Prioridad:

26.02.2015 US 201562120917 P

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

03.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 745 682 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 di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida mediante transesterificación de (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida así como al uso de di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida.

E2BADMA (dimetacrilato de bisfenol-A alcoxilado con en cada caso 2 unidades de óxido de etileno) y E3BADMA (dimetacrilato de bisfenol-A alcoxilado con en cada caso 3 unidades de óxido de etileno) son dimetacrilatos a base de bisfenol A, que se usan como agentes reticuladores por ejemplo en revestimientos y mezclas para orificios de perforación. Éstos se caracterizan por un tiempo de reacción rápido que conduce a que las mezclas de 2 componentes sean resistentes a carga parcial ya tras breve tiempo y se consigue la resistencia a la tracción final tras pocas horas. Además tienen una alta densidad de polímero con muy buena relación de cohesión/adhesión, una buena resistencia a la cristalización con al mismo tiempo baja contracción y baja tendencia a la fragilidad así como una alta fuerza de humectación para garantizar una buena capacidad de deslizamiento en grietas capilares.

El documento DE 41 31 458 A1 da a conocer masas adhesivas de dos componentes para la técnica de fijación química que comprende una resina sintética que contiene el di(met)acrilato de un bisfenol alcoxilado así como un agente de endurecimiento para la resina sintética. El documento International Journal of Composite Materials, tomo 3, n.º 4, 2013, páginas 100-107 da a conocer dimetacrilato de etoxilato de isosorbida para aplicaciones dentales. Para determinadas aplicaciones se buscan agentes reticuladores libres de bisfenol A con perfil de propiedades similar.

Isosorbida es un diol a base de materias primas renovables y se ofrece estructuralmente como alternativa a bisfenol A, dado que tiene una estructura base similarmente rígida.

Una posibilidad de preparar di(met)acrilatos de isosorbida es la esterificación de isosorbida con ácido (met)acrílico o la transesterificación de acrilato de metilo, acrilato de etilo o metacrilato de metilo con isosorbida en presencia de catalizadores adecuados. Los dos grupos OH de la isosorbida son grupos OH secundarios con reactividad comparativamente baja, siendo además muy diferentes las reactividades relativas de los dos grupos OH. Por consiguiente ha de esperarse una conversión incompleta.

El documento DE 2 317 226 A1 da a conocer un procedimiento para la preparación de ésteres de ácido (met)acrílico a partir de una mezcla de alcanoles C₁₀-C₁₈ mediante transesterificación de (met)acrilato de metilo en presencia de alcoholato de titanio como catalizador y 2,6-di-terc-butilparacresol (TBK) como estabilizador. A este respecto se trabaja en presencia de carbón activo. Tras finalización de la reacción se añade agua, de manera que el alcoholato de titanio se hidroliza para dar hidróxido/óxido de titanio, que se adsorbe en el carbón activo. El sólido se separa por filtración y el producto de reacción se somete a una destilación de vapor de agua.

El documento WO 2009/080380 da a conocer 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 hidroquinonamonometiléter (MEHQ) como estabilizador y titanato de tetraisopropilo como catalizador. A este respecto se separa por destilación una mezcla azeotrópica de metanol/metacrilato de metilo. Tras la separación por destilación de metacrilato de metilo que no ha reaccionado se somete el metacrilato de 2-hexilhexilo que contiene catalizador a destilación pura a vacío (aprox. 30 mbar). A este respecto se obtiene metacrilato de 2-etilhexilo con una pureza del 99,4 %.

El objetivo de la invención es facilitar un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de isosorbida, en el que se forman productos secundarios sólo en baja cantidad.

Se soluciona el objetivo mediante un procedimiento para la preparación de di(met)-acrilato de etoxilato de isosorbida mediante transesterificación de (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida, que comprende las etapas:

- (i) etoxilar isosorbida para dar etoxilato de isosorbida,
- (ii) dejar reaccionar (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida en presencia de fosfato de potasio como catalizador y de un estabilizador en presencia de un agente arrastrador, que forma un azeótropo con el alcohol unido en el (met)acrilato de alquilo,
- (iii) separar por destilación de manera continua el azeótropo constituido por agente arrastrador y alcohol, realizándose las etapas (ii) y (iii) al mismo tiempo hasta que haya reaccionado esencialmente de manera completa el etoxilato de isosorbida,
- (iv) separar el catalizador de la mezcla de producto que contiene di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida,
- (v) separar por destilación el (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado y agente arrastrador de la mezcla de producto.

Sorprendentemente se encontró que mediante transesterificación de (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida en presencia de fosfato de potasio como catalizador se forma di(met)-acrilato de etoxilato de isosorbida en altos rendimientos.

5 Mediante etoxilación de isosorbida para dar etoxilato de isosorbida se transforman los grupos OH secundarios que portan la reacción, de distinta reactividad de la isosorbida parcialmente en grupos OH primarios reactivos de esencialmente igual reactividad. Éstos reaccionan en presencia de fosfato de potasio como catalizador muy bien con (met)acrilato de alquilo para dar di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida.

10 En el caso de la alcoxilación con sólo pocos equivalentes de OE (por ejemplo 3 equivalentes de OE) se obtiene una mezcla de alcohol que tenga aún siempre una proporción de grupos OH secundarios. Si se usa OE en relación molar más grande, aumenta la proporción de alcohol primario, sin embargo se producen también cadenas de poli(óxido de alquileo) más largas. Mediante esto se influyen las propiedades del agente reticulador, que dispone entonces de una estructura más flexible.

15 El grado de conversión de la mezcla de alcohol producida mediante la alcoxilación puede analizarse de la manera más sencilla a través de la determinación del índice de OH. Esto indica el contenido en grupos OH como parámetro sumatorio en la unidad mg de KOH/g de sustancia y puede calcularse suponiendo una determinada masa molar del alcohol en porcentaje en peso. El contenido en alcoholes, determinado a través del índice de OH y por ejemplo calculado como $\text{isosorbida} \cdot 3\text{OE}$, en el producto obtenido tras la etapa (v) asciende preferentemente a $<2\%$ en peso, de manera especialmente preferente a $<1\%$ en peso.

20 Además, el producto obtenido tras la etapa (v) puede contener aún trazas de agente arrastrador y (met)acrilato de alquilo. Estos pueden estar contenidos en cantidades en total de hasta el 2% en peso, preferentemente hasta el 1% en peso en el producto obtenido tras la etapa (v).

25 La cantidad de todos los componentes secundarios (etoxilato de isosorbida, monoéster del etoxilato de isosorbida, agente arrastrador y (met)acrilato de alquilo, determinándose etoxilato de isosorbida y monoéster del etoxilato de isosorbida a través del índice de OH y calculándose como $\text{isosorbida} \cdot 3\text{OE}$) en el producto obtenido tras la etapa (v) asciende en general a hasta el 4% en peso, preferentemente hasta el 2% en peso.

En una primera etapa (i) se etoxila isosorbida con óxido de etileno para dar etoxilato de isosorbida. En general se hacen reaccionar por mol de etoxilato de isosorbida de 2 a 4 mol de óxido de etileno, preferentemente de 2 a 3,5 mol de óxido de etileno.

30 La etoxilación puede realizarse con óxido de etileno en forma de gas en la presencia de catalizadores básicos o ácidos con una presión de 100 a 500 kPa y preferentemente a temperaturas de 120 a 220 °C, tal como se describe por ejemplo en el documento EP 2 174 941. Los catalizadores básicos adecuados son por ejemplo NaOH o KOH o metilato de sodio o de potasio.

35 En la etapa (ii) se deja reaccionar (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida en presencia de fosfato de potasio como catalizador y de un estabilizador en presencia de un agente arrastrador, que forma un azeótropo con el alcohol unido en el (met)acrilato de alquilo, separándose por destilación al mismo tiempo en la etapa (iii) el azeótropo del agente arrastrador y el alcohol hasta que haya reaccionado esencialmente de manera completa el etoxilato de isosorbida. La transesterificación está constituida, por tanto, por las etapas (ii) y (iii).

Los (met)acrilatos de alquilo adecuados son los (met)acrilatos de alquilo C₁-C₄. En general se usa 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 etoxilato de isosorbida se realiza en presencia de fosfato de potasio sólido, suspendido como catalizador.

45 La reacción de (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida se realiza además en presencia de uno o varios estabilizadores (inhibidores de la polimerización). Los estabilizadores adecuados pueden ser por ejemplo N-óxidos (radicales de nitroxilo o N-óxido, o sea compuestos que presentan al menos un grupo N-O), tal como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 4-acetoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido, sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), fosfito de 4,4',4"-tris(2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido) o 3-oxo-2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-N-óxido; fenoles mono- o polihidroxiados que presentan eventualmente uno o varios grupos alquilo, tal como por ejemplo alquifenoles, 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, tal como por ejemplo hidroquinona, hidroquinonamonometiléter, 2-metilhidroquinona o 2,5-di-terc-butilhidroquinona; hidroxifenoles, tal como por ejemplo brenzcatequina (1,2-dihidroxibenceno) o benzoquinona; aminofenoles, tal como por ejemplo p-aminofenol; nitrosifenoles, tal como por ejemplo p-nitrosifenol; alcoxifenoles, tal como por ejemplo 2-metoxifenol (guajacol, brenzcatequinamonometiléter), 2-etoxifenol, 2-isopropoxifenol, 4-metoxifenol (hidroquinonamonometiléter), mono- o di-terc-butil-4-metoxifenol; tocoferoles, tal como por ejemplo α -tocoferol así como 2,3-dihidro-2,2-dimetil-7-hidroxibenzofurano (2,2-dimetil-7-hidroxicumarano), aminas aromáticas, tal como por ejemplo N,N-difenilamina o N-nitrosodifenilamina; fenilendiaminas, tal como por ejemplo N,N'-dialquil-p-

- fenilendiamina, pudiendo ser los restos alquilo iguales o distintos y estando constituidos en cada caso independientemente entre sí por 1 a 4 átomos de carbono y pudiendo ser de cadena lineal o ramificados, tal como por ejemplo N,N'-dimetil-p-fenilendiamina o N,N'-dietil-p-fenilendiamina, hidroxilaminas, tal como por ejemplo N,N'-dietilhidroxilamina, iminas, tal como por ejemplo metiletilimina o violeta de metileno, sulfonamidas, tal como por ejemplo N-metil-4-toluensulfonamida o N-terc-butil-4-toluensulfonamida, oximas, tal como aldoximas, cetoximas o amidoximas, tal como por ejemplo dietilcetoxima, metiletilcetoxima o saliciladoxima, compuestos que contienen fósforo, tal como por ejemplo trifenilfosfina, trifenilfosfito, trietilfosfito, ácido hipofosforoso o alquilésteres de los ácidos fosforosos; compuestos que contienen azufre tal como por ejemplo sulfuro de difenilo o fenotiazina o mezclas de los mismos.
- 5
- 10 Se prefieren hidroquinona, hidroquinonamonometiléter, fenotiazina, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-metilpiperidin-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 especialmente hidroquinonamonometiléter (MeHQ).
- Ventajosamente puede usarse oxígeno adicionalmente como inhibidor de polimerización.
- 15 Para la estabilización adicional puede estar presente un gas que contiene oxígeno, preferentemente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire magro).
- La reacción de transesterificación (etapas (ii) y (iii)) se realiza en general a una temperatura de 60 a 140 °C, preferentemente de 70 a 110 °C. A este respecto se separa por destilación de manera continua un azeótropo constituido por agente arrastrador y alcohol.
- 20 Los agentes arrastradores adecuados, que forman con metanol o etanol una mezcla de ebullición azeotrópica son en primer lugar acrilato de metilo y metacrilato de metilo así como incluso acrilato de etilo y metacrilato de etilo. Como agentes arrastradores separados 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 metacrilato de etilo así como mezclas de éstos con n-heptano y ciclohexano. El término agente arrastrador
- 25 comprende en este sentido el propio producto de partida así como eventualmente un disolvente separado usado adicionalmente.
- En una forma de realización preferente no se usa ningún disolvente separado como agente arrastrador. En este caso actúa el propio producto de partida, (met)acrilato de alquilo, como agente arrastrador.
- 30 El agente arrastrador puede complementarse a continuación de nuevo en el reactor. Para ello se separa por destilación la mezcla azeotrópica de alcohol y agente arrastrador en una forma de realización preferente a través de una columna adecuada, se agita en un recipiente de mezclado con agua y entonces se transfiere a un separador de fases, disolviéndose el alcohol, en general metanol o etanol, en agua y se separa la fase orgánica como capa superior. La fase orgánica se alimenta de nuevo a la mezcla de reacción preferentemente a través de la cabeza de la columna y con ello se conduce en circuito hasta obtener bajas pérdidas. Sin embargo puede alimentarse, también
- 35 como alternativa, agente arrastrador fresco y puede realizarse un procesamiento de la mezcla de agente arrastrador-alcohol en una etapa separada o puede prescindirse total o parcialmente de la complementación del agente arrastrador.
- En general se usa (met)acrilato de alquilo en exceso estequiométrico. Preferentemente asciende el exceso de (met)acrilato de metilo por grupo hidroxilo que va a esterificarse a del 5 al 1000 % en mol, de manera especialmente
- 40 preferente a del 50 % al 500 % en mol, en particular del 100 % al 400 % en mol.
- El catalizador se usa en una concentración del 0,1-10 % en mol, con respecto a la cantidad de etoxilato de isosorbida, preferentemente en una concentración del 0,1 al 5 % en mol.
- La transesterificación puede realizarse con presión atmosférica, sin embargo también con sobrepresión o vacío parcial. En general se realiza ésta con de 300 a 1000 mbar, preferentemente con de 300 a 700 mbar (presión
- 45 atmosférica = 1000 mbar). El tiempo de reacción asciende en general a de 1 a 24 horas, preferentemente a de 3 a 18 horas, de manera especialmente preferente de 3 a 10 horas. La transesterificación (etapas (ii) y (iii)) puede realizarse de manera continua, por ejemplo en una cascada de recipientes agitadores, o de manera discontinua.
- La reacción puede realizarse en todos los reactores adecuados para una reacción de este tipo. Tales reactores los conoce el experto. Preferentemente se realiza la reacción en un reactor de recipientes agitadores.
- 50 Para el mezclado completo de la mezcla de reacción pueden usarse dispositivos discrecionales tal como por ejemplo dispositivos agitadores. El mezclado completo puede realizarse también mediante alimentación de un gas, preferentemente de un gas que contiene oxígeno.

La separación del alcohol formado, en general metanol o etanol, se realiza continuamente o gradualmente de manera en sí conocida mediante destilación azeotrópica en presencia de un agente arrastrador. Adicionalmente puede separarse metanol también mediante destilación estabilizadora con un gas.

5 En una forma de realización preferente, del azeótropo separado por destilación en la etapa (iii), constituido por agente arrastrador y alcohol se separa el alcohol mediante lavado con agua y se reconduce el agente arrastrador al recipiente de reacción.

10 Las etapas (ii) y (iii) se realizan hasta que haya reaccionado esencialmente de manera completa el etoxilato de isosorbida usado. Este es el caso cuando ha reaccionado etoxilato de isosorbida en el 95 %, preferentemente en el 97 %, de manera especialmente preferente en el 98 % para dar el diéster. El grado de conversión puede analizarse de la manera más sencilla a través de la determinación del índice de OH. Éste indica el contenido en grupos OH como parámetro sumatorio en la unidad mg de KOH/g de sustancia y puede calcularse suponiendo una determinada masa molar del alcohol en porcentaje en peso.

En la etapa (iv) se separa el catalizador sólido de la mezcla de productos que contiene di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida, por ejemplo mediante filtración o centrifugación.

15 La filtración puede realizarse, por ejemplo, con un filtro de succión a presión. De manera técnica de procedimiento pueden usarse para una filtración en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de filtración en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª ed. 2013 Electronic Release, capítulo: Filtration, 1. Fundamentals und Filtration 2. Equipment. Por ejemplo pueden ser éstos bujías filtrantes, filtros-prensa, filtros a presión de platos, filtros de bolsa o filtros de tambor. Preferentemente se usan bujías filtrantes o filtros a presión de platos. La filtración puede realizarse con o sin coadyuvantes de filtro. Los coadyuvantes de filtro adecuados son coadyuvantes de filtro que se basan en tierra de diatomeas, perlita y celulosa.

20

25 Las centrifugadoras adecuadas y también separadores los conoce el experto. De manera técnica de procedimiento pueden usarse para una centrifugación en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de centrifugación en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª ed. 2013 Electronic Release, capítulo: Centrifuges, Filtering und Centrifuges, Sedimenting.

30 La separación del catalizador puede realizarse también como extracción acuosa mediante adición de agua. Para ello se lleva a contacto con agua la mezcla de producto que contiene (met)acrilato de alquilo que aún no ha reaccionado y eventualmente agente arrastrador separado así como el estabilizador y el catalizador. Pueden realizarse también varias etapas de lavado, por ejemplo 3 etapas de lavado. La cantidad de agua de lavado asciende por etapa de lavado en general a de 0,1 a 2 veces, preferentemente a de 0,2 a 0,5 veces la mezcla de producto.

El lavado puede realizarse por ejemplo en un recipiente agitador o en otro aparato convencional, por ejemplo en una columna o aparato mezclador-sedimentador.

35 De manera técnica de procedimiento pueden usarse para un lavado en el procedimiento de acuerdo con la invención todos los procedimientos y aparatos de extracción y lavado en sí conocidos, por ejemplo aquéllos que se han descrito en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6ª ed. 1999 Electronic Release, capítulo "Liquid - Liquid Extraction – Apparatus". Por ejemplo pueden ser éstas extracciones de una o varias etapas, preferentemente de una etapa así como extracciones en modo de conducción de corriente directa o a contracorriente.

40 La mezcla de reacción lavada se mezcla dado el caso con un estabilizador de almacenamiento, de modo que se consiga en el producto objetivo la concentración deseada de estabilizador, por ejemplo 100 ppm. Esta concentración que puede ajustarse de manera discrecional con este procedimiento depende de la respectiva especificación del producto final y se encuentra por ejemplo para (met)acrilatos de alquilo comerciales en el intervalo de 15 a 200 ppm. Como estabilizador de almacenamiento sirven por regla general estabilizadores, seleccionados del grupo de los fenoles tal como por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 6-terc-butil-2,4-dimetilfenol, hidroquinona y hidroquinonamonometiléter, preferentemente hidroquinonamonometiléter.

45

50 A continuación, en una etapa de destilación (v) se separan por destilación de la mezcla de producto (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado y dado el caso agente arrastrador separado así como dado el caso agua. 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 2 a 700 mbar. Adicionalmente pueden separarse estos componentes también mediante destilación estabilizadora con un gas, preferentemente un gas que contiene oxígeno.

La separación destilativa se realiza por ejemplo en un recipiente agitador con calefacción de pared doble y/o serpentines de calefacción que se encuentran en el interior con presión reducida.

55 Lógicamente puede realizarse la destilación también en un evaporador de película descendente o de capa delgada. Para ello se conduce por el aparato la mezcla de reacción, preferentemente varias veces en circulación, con presión reducida, por ejemplo con de 20 a 700 mbar, preferentemente de 30 a 500, de manera especialmente preferente de 50 a 150 mbar y una temperatura de 40 a 80 °C.

Ventajosamente puede introducirse un gas inerte, preferentemente un gas que contiene oxígeno, de manera especialmente preferente aire o una mezcla de aire y nitrógeno (aire magro) en el aparato de destilación, por ejemplo de 0,1 a 1, preferentemente de 0,2 a 0,8 y de manera especialmente preferente de 0,3 a 0,7 m³/m³h, con respecto al volumen de la mezcla de reacción.

- 5 Tras la realización de las etapas (iv) y (v) queda un producto como producto de fondo que presenta la pureza anteriormente descrita.

El objeto de la invención es también el uso de di(met)acrilato de isosorbida como componente de resina para masas adhesivas de dos componentes.

Las masas adhesivas de dos componentes de acuerdo con la invención para la técnica de fijación química contienen

- 10 I. una resina sintética con una viscosidad a 23 °C entre 100 y 10.000 (mPa·s), que contiene el di(met)acrilato de isosorbida y
II. un agente de endurecimiento para la resina sintética.

- 15 El un componente de la masa adhesiva de acuerdo con la invención es una resina sintética con una viscosidad (a 23 °C) entre 100 y 10.000, preferentemente de 200 a 2000 y en particular de 500 a 1500 mPa·s, medida en ausencia de cargas. Ésta contiene el di(met)acrilato de isosorbida.

La resina sintética puede contener del 2 al 20 % en peso de otras resinas que pueden curarse, tal como resinas de poliéster, de éster vinílico, de bismaleinimida o epoxídicas, así como para el fin de la modificación de la tenacidad del 2 al 20 % en peso de un termoplástico, tal como poliamida, poliéster, o de un caucho.

- 20 En el caso de que se requieran aceleradores para el endurecimiento de peróxido, se disponen éstos de manera conveniente espacialmente junto con la resina, es decir separados del endurecedor. Los agentes aceleradores adecuados son. aminas aromáticas tal como N,N-dimetilanilina, N,N-dietilanilina; toluidinas y xilidinas tal como N,N-diisopropilideno-para-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-bis-(2-hidroxiethyl)-xilidina; además sales de Co, Mn, Sn o Ce, tal como por ejemplo naftenato de cobalto, así como mezclas de aceleradores de amina y de cobalto. Los aceleradores están contenidos en la resina sintética en general en cantidades de preferentemente del 0,5 al 5 % en peso.

Por regla general se selecciona la forma de confección de un cartucho de 2 cámaras. Como cartuchos se usan preferentemente cartuchos de dos cámaras, cuya cámara más grande contiene la resina y la cámara más pequeña el agente de endurecimiento. La cámara más grande tiene un volumen aproximadamente de 5 a 10 veces mayor que la cámara más pequeña.

- 30 En la cámara que contiene el componente de resina sintética pueden estar presentes además también aún cargas. Como cargas de refuerzo para la masa adhesiva sirven por ejemplo cuarzo, vidrio, corindón, porcelana, loza, sulfato de bario, yeso, talco y creta. Las cargas se añaden en forma de arenas, harinas o cuerpos moldeados especiales (cilindros, esferas etc.) o bien a la solución de resina y/o al endurecedor (iniciador). Las cargas pueden usarse como fibras (cargas fibrilares). Las sustancias inertes, globulares (forma de esfera) repercuten preferentemente y más
35 claramente de manera reforzadora.

- 40 De manera espacialmente separada de la resina está previsto el agente de endurecimiento. Los agentes de endurecimiento preferentes son peróxidos orgánicos que descomponen a bajas temperaturas. Son especialmente muy adecuados peróxido de benzoilo y peróxido de metiletilcetona, además perbenzoato de terc-butilo, peróxido de ciclohexanona, peróxido de laurilo e hidroperóxido de cumeno, así como mezclas de distintos peróxidos. Los peróxidos se usan preferentemente en cantidades del 0,5 al 10 % en peso, preferentemente del 1 al 5 % en peso. Los agentes de endurecimiento se aplican de manera conveniente sobre cargas inertes, prefiriéndose arenas de cuarzo con tamaños de grano de 0,5 a 3 mm o de 3 a 6 mm.

- 45 En el caso de masas adhesivas que pueden formar espumas se añade de manera conveniente carbonato a la resina, el componente de ácido puede introducirse o bien con el endurecedor juntos en una cámara o sin embargo en una tercera cámara separada.

La masa adhesiva de dos componentes de acuerdo con la invención puede usarse como masa para tacos para la fijación de anclajes en orificios de perforación. Los anclajes de este tipo presentan un buen comportamiento de alargamiento por grieta, baja tensión de contracción y excelente adhesión en materiales de alojamiento mineral, tal como hormigón y piedra natural, así como en bloques de espuma y huecos.

- 50 La invención se explica en más detalle mediante los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se hizo reaccionar isosorbida (5110 g, 35,0 mol) con 3 equivalentes de óxido de etileno (4620 g, 105 mol) y cantidades catalíticas de KOH (48,3 g, 0,863 mol) a de 160 a 180 °C en un reactor a presión con como máximo 5 bar. Tras finalizar la reacción se enfrió el producto y se neutralizó con ácido acético.

Ejemplo 2

5 Transesterificación de isosorbida*3OE en presencia de fosfato de potasio:

La transesterificación se realizó con introducción de aire en un reactor de doble revestimiento de 750 ml, equipado con un agitador de ancla, una entrada de aire, una columna separadora y un separador de líquidos. En este aparato se dispusieron 200 g de isosorbida*3OE (índice de OH 415 mg de KOH/g), 0,06 g de metilhidroquinona (MEHQ) y 600 g de metacrilato de metilo (MMA, estabilizado con 15 ppm de MEHQ) a temperatura ambiente. Se añadieron 9,4 g de fosfato de potasio y se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de baño de 80 °C, que en el transcurso de la reacción se adaptó hasta 100 °C. Se ajustó una presión de 300 mbar, más tarde 400 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y MMA, aumentando la temperatura de fondo de 60 a 80 °C. La relación de retorno ascendía a 2:1, más tarde a 10:1 (retorno : transcurso). Tras finalizar la reacción se filtró el producto a través de un filtro de papel y se concentró la mezcla de reacción a vacío. El producto de reacción presenta un índice de OH de 2 mg de KOH/g, que corresponde a < 0,5 % de alcohol, calculado como alcohol residual de isosorbida*3OE, o el 1,2 %, calculado como éster de ácido monometacrílico de isosorbida*3OE (todas las indicaciones son % en peso, siempre que no se indique lo contrario).

Ejemplo de comparación 1

Transesterificación de isosorbida en presencia de fosfato de potasio:

20 La transesterificación se realizó en un reactor de doble revestimiento de 1,6 l, equipado con un agitador de ancla, una entrada de aire, una columna separadora y un separador de líquidos. La relación de retorno ascendía a 10:1, más tarde a 10:3 (retorno : transcurso), la velocidad de agitación a 180 r/min y la introducción de aire a 1,5 l/h. En este aparato se dispusieron 175 g de isosorbida, 0,48 g de metilhidroquinona (MEHQ) y 1200 g de metacrilato de metilo (MMA, estabilizado con 15 ppm de MEHQ) a temperatura ambiente. Se añadieron 19,1 g de fosfato de potasio y se calentó la mezcla de reacción a una temperatura de baño de 80 °C, que en el transcurso de la reacción se adaptó hasta 100 °C. Se ajustó una presión de 400 mbar (abs.) y se separó por destilación continuamente un azeótropo de metanol y MMA, aumentando la temperatura de fondo de 75 a 82 °C. Tras finalizar la reacción se filtró el producto a través de un filtro de papel y se concentró la mezcla de reacción a vacío. La mezcla de reacción tenía la siguiente composición (en % en superficie de CG): isosorbida (0 %), suma de monometacrilatos (4,3 %), suma de productos secundarios 10 % (no se analizó posteriormente), producto objetivo dimetacrilato (> 85,7 %).

Ejemplo de comparación 2

Esterificación de isosorbida*3OE:

35 En un matraz de cuatro cuellos de 1 l, equipado con termómetro, agitador, separador de agua y entrada de aire se dispusieron ciclohexano (96 g), isosorbida*3OE (271 g; índice de OH 415 mg de KOH/g), MeHQ (0,34 g), ácido hipofosforoso al 50 % (0,84 g) y solución de acetato de Cu(II) (al 5 %, 3 g). A continuación se dosificó ácido metacrílico (120 g, estabilizado con 200 ppm de MeHQ). Se añadió ácido metanosulfónico (9,6 g). Se calentó. Tras 3 h 40 min se dosificaron otros 69 g de ácido metacrílico. En el transcurso de la reacción se separó de manera destilativa una parte del ciclohexano. A una temperatura interna de 83 a 108 °C se pasó agua. Tras 12 h se interrumpió la reacción. La mezcla de reacción se mezcló tras el enfriamiento con 200 ml de ciclohexano y se extrajo con solución de cloruro de sodio al 15 %, con solución de NaOH y ora vez con solución de cloruro de sodio al 15 %. Tras la separación de fases se concentró la fase orgánica a vacío. El producto de reacción presentaba un índice de OH de 16 mg de KOH/g, que corresponde al 3,9 % de alcohol calculado como alcohol residual de isosorbida*3OE, o el 9,7 %, calculado como éster de ácido monometacrílico de isosorbida*3OE.

Ejemplo de comparación 3

45 Transesterificación de isosorbida*3OE en presencia de un catalizador de Ti:

En un reactor de rectificación plana de 0,75 l con columna, refrigerador, separador de líquidos, agitador de ancla así como entrada de aire se dispusieron acrilato de etilo (750 g), MeHQ (0,4 g), PTZ (0,04 g) así como isosorbida*3OE (340 g; índice de OH 415,5 mg de KOH/g) y se calentó altamente con introducción de aire y agitación a una temperatura de baño de 95 °C. Con una presión de 300 mbar se separaron por destilación 105 g de acrilato de etilo (AE). Se dosificaron 105 g de acrilato de etilo así como tetraisopropoxilato de titanio (14,3 g) y se calentaron posteriormente hasta 92 °C de temperatura de fondo. La mezcla de reacción era en primer lugar turbia, más tarde transparente. Se separó por destilación acrilato de etilo con una relación de retorno de 3:1. Se dosificó AE en porciones en las cantidades que correspondían al AE en el destilado. La temperatura de fondo aumenta en el transcurso de la reacción hasta 102 °C. En intervalos regulares se extrajeron muestras de fondo y de destilación para observar el desarrollo de la reacción. Se aplicó un vacío de como máximo 925 mbar. Tras 5 h se interrumpió la reacción y se enfrió la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se mezcló con 25 ml de agua, se separó por filtración a través de un filtro de papel y se concentró a vacío.

El producto de reacción presentaba un índice de OH de 27 mg de KOH/g, que corresponde al 6,5 % de alcohol, calculado como alcohol residual de isosorbida*3OE, o el 15,6 %, calculado como éster de ácido monoacrílico de isosorbida *3OE.

Ejemplo de comparación 4

Transesterificación de isosorbida*3OE en presencia de un catalizador de Ti:

En un reactor de rectificación plana de 0,75 l con columna, refrigerador, separador de líquidos, agitador de ancla así como entrada de aire se dispusieron metacrilato de metilo (750 g), MeHQ (0,26 g), PTZ (0,03 g) así como isosorbida*3OE (338 g, índice de OH 415,5 mg de KOH/g) y se calentó altamente con introducción de aire y agitación a una temperatura de baño de 95 °C. Con una presión de 300 mbar se separaron por destilación 105 g de metacrilato de metilo. Se dosificaron 105 g de metacrilato de metilo así como tetraisopropoxilato de titanio (14,2 g) y se calentaron posteriormente hasta 98 °C de temperatura de fondo. La mezcla de reacción era en primer lugar turbia, más tarde transparente. Se separó por destilación metacrilato de metilo con una relación de retorno de 10:3, más tarde 5:3. Se dosificó metacrilato de metilo en porciones en las cantidades que correspondían al metacrilato de metilo en el destilado. La temperatura de fondo aumenta en el transcurso de la reacción hasta 105 °C. En intervalos regulares se extrajeron muestras de fondo y de destilación para observar el desarrollo de la reacción. Se aplicó un vacío de como máximo 900 mbar. Tras 12 h se interrumpió la reacción y se enfrió la mezcla de reacción.

La mezcla de reacción se mezcló con 30 ml de agua, se separó por filtración a través de un filtro de papel y se concentró a vacío.

El producto de reacción presenta un índice de OH de 21 mg de KOH/g, que corresponde al 5,1 % de alcohol, calculado como alcohol residual de isosorbida*3OE, o el 12,7 %, calculado como éster de ácido monometacrílico de isosorbida*3OE.

Ejemplo de comparación 5

Transesterificación de isosorbida*3OE en presencia de un catalizador de Sn:

En un reactor de rectificación plana de 0,75 l con columna, refrigerador, separador de líquidos, agitador de ancla así como entrada de aire se dispusieron acrilato de etilo (481 g), MeHQ (0,61 g), PTZ (0,61 g), ciclohexano (89 g), dicloruro de dimetilestano (0,46 g), solución al 30 % de metilato de sodio en metanol (0,32 g) así como isosorbida*3OE (406 g, índice de OH 415,5 mg de KOH/g) y se calentó altamente con introducción de aire y agitación hasta una temperatura de fondo de 91 °C. Tras el inicio de la ebullición se ajustó una relación de retorno de 20:1, que se varió en el transcurso de la reacción hasta 2:1. Se dosificaron acrilato de etilo y ciclohexano en porciones, de manera correspondiente a las cantidades separadas por destilación.

La temperatura de fondo aumenta en el transcurso de la reacción hasta 106 °C. En intervalos regulares se extrajeron muestras de fondo para observar el desarrollo de la reacción.

Tras 21 h se interrumpió el ensayo. El producto de reacción presenta un índice de OH de 44 mg de KOH/g, que corresponde al 10,6 % de alcohol, calculado como alcohol residual de isosorbida*3OE, o el 25,5 %, calculado como éster de ácido monoacrílico de isosorbida*3OE.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida mediante transesterificación de (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida, que comprende las etapas:
 - (i) etoxilar isosorbida para dar etoxilato de isosorbida,
 - (ii) dejar reaccionar (met)acrilato de alquilo con etoxilato de isosorbida en presencia de fosfato de potasio como catalizador y de un estabilizador y en presencia de un agente arrastrador, que forma un azeótropo con el alcohol unido en el (met)acrilato de alquilo,
 - (iii) separar por destilación de manera continua el azeótropo constituido por agente arrastrador y alcohol, realizándose las etapas (ii) y (iii) al mismo tiempo hasta que haya reaccionado esencialmente de manera completa el etoxilato de isosorbida,
 - (iv) separar el catalizador de la mezcla de producto que contiene di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida,
 - (v) separar por destilación el (met)acrilato de alquilo que no ha reaccionado y agente arrastrador de la mezcla de producto.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente arrastrador es el (met)acrilato de alquilo.
3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente arrastrador es un disolvente separado, distinto de (met)acrilato de alquilo.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el agente arrastrador se selecciona del grupo que está constituido por n-heptano y ciclohexano.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el (met)acrilato de alquilo es el (met)acrilato de metilo o etilo.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el estabilizador es hidroquinonamonometiléter.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque del azeótropo separado por destilación en la etapa (iii), constituido por agente arrastrador y alcohol, se separa el alcohol mediante lavado con agua y se reconduce el agente arrastrador al recipiente de reacción.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque tras la etapa (v) se obtiene un di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida con un contenido en componentes secundarios de < 4 % en peso.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque tras la etapa (v) se obtiene un di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida con un contenido en componentes secundarios de < 2 % en peso.
10. Uso de di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida como componente de resina para masas adhesivas de dos componentes.
11. Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque las masas adhesivas de dos componentes son masas para tacos para la fijación de medios de anclaje en orificios de perforación.
12. Uso según la reivindicación 10 u 11, caracterizado porque el di(met)acrilato de etoxilato de isosorbida se ha preparado según el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.