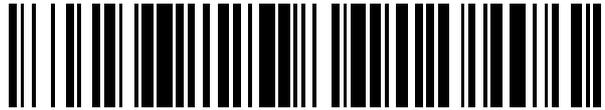


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 777 661**

51 Int. Cl.:

C07D 317/24 (2006.01)

C07D 319/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.01.2017 PCT/EP2017/051906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.08.2017 WO17134002**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.01.2017 E 17701882 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2020 EP 3411364**

54 Título: **Procedimiento para la producción de monómeros a partir de mezclas de isómeros**

30 Prioridad:

03.02.2016 DE 102016201660

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

05.08.2020

73 Titular/es:

**EVONIK OPERATIONS GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**BEYER, SILVIA;
DAVE, GAURANG;
DILLMANN, HANS-JÜRGEN;
HERZOG, VOLKER;
KNEBEL, JOACHIM;
MERBACH, RALF;
SCHÜTZ, THORBEN;
TROCHA, MARTIN;
KÖMMELT, SABINE y
HARTMANN, PATRIK**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 777 661 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de monómeros a partir de mezclas de isómeros

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de (met)acrilatos de alcoholes isómeros, obtenidos mediante reacción de glicerina con formaldehído (dioxanos o dioxolanos hidroxisustituidos), en rendimiento elevado bajo empleo de catalizadores a base de titanio, circonio o estaño, o mediante catálisis básica.

Estado de la técnica

La producción de (met)acrilatos de dioxolanos modificados con hidroxil mediante transesterificación es conocida.

10 En el documento JP 2004018389 se describe un procedimiento para la producción de (met)acrilatos. Como sustancia de partida se hace reaccionar glicerol cetilizado, un derivado de anillo de 5 eslabones, con (met)acrilato de alquilo en presencia de catalizadores de titanio o estaño. A continuación se hace reaccionar adicionalmente el (met)acrilato obtenido con agua en presencia de una resina de intercambio catiónico.

En el documento JP 2004059435 se describe un procedimiento similar para la síntesis de compuestos de dioxolano. Se describen solo alcoholes primarios (anillo de 5 eslabones).

15 Las temperaturas de transición vítrea de los homopolímeros de estos derivados de anillo de 5 eslabones se sitúan en aproximadamente 40°C.

20 No obstante, para una aplicación, por ejemplo en revestimientos de suelo según el documento DE102011109139 (Evonik), una elevada temperatura de transición vítrea del polímero es ventajosa, ya que de este modo se garantiza una elevada aptitud para carga mecánica. La literatura muestra que en este caso es ventajoso el monómero derivado de la estructura de anillo de seis eslabones, 5-metacrililoiloxi-1,3-dioxano, ya que provoca una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 115°C (Guzman, J. et al., Macromolecular Symposia 2003, 191, 177-190; Guzman, J. J. Polymer Sci. Part B 2002, 40(11), 1154-1162)).

25 El documento GB 690709 describe un procedimiento para la producción de ésteres de ácido (met)acrílico y 4-metiloldioxolanos y sus derivados. Se describe una esterificación en la que se hace reaccionar ácido metacrílico con alcoholes isómeros, obtenidos mediante reacción de glicerina con formaldehído (dioxanos y dioxolanos hidroxisustituidos). En especial se obtienen 4-(metacrililoiloximetil)-1,3-dioxolano a partir de la mezcla de isómeros de glicerinformal mediante esterificación o transesterificación con ácido metacrílico, cloruro de ácido metacrílico o metacrilato de metilo.

30 En este caso se produce solo el metacrilato de anillo de cinco eslabones, aunque la materia prima está constituida por la mezcla de isómeros de anillo de cinco y seis eslabones (aproximadamente 25:75 %). La materia prima de anillo de seis eslabones se muestra no reactiva, permanece sin reaccionar y se separa en la purificación del monómero.

A tal efecto, en el Ejemplo 1 se indica que el 1,3-metilidenglicerol contenido en la mezcla de isómeros de las sustancias de partida no se hace reaccionar y, por lo tanto, se debe eliminar por destilación al final de la reacción.

35 El mismo comportamiento se encuentra en la producción de 4-(acrililoiloximetil)-1,3-dioxolano a partir de ácido acrílico y mezcla de isómeros de glicerinformal mediante esterificación (H. Minato u.a., Bull. Chem. Soc. Jpn., 42 (4), 1146 (1969)).

Los documentos US 4975519 y JP 2014044415 describen un procedimiento para la producción de una mezcla de 4-(metacrililoiloximetil)-1,3-dioxolano y 5-metacrililoiloxi-1,3-dioxano mediante reacción de mezcla de isómeros de glicerinformal con anhídrido de ácido metacrílico.

40 Partiendo de la mezcla de isómeros disponible a gran escala, el especialista se aleja de realizar una reacción para dar los correspondientes ésteres sin separar previamente el isómero cíclico de 6 eslabones menos reactivo.

Tarea y solución

La tarea era desarrollar un procedimiento que superara los inconvenientes presentados anteriormente.

Glicerinformal, una mezcla de isómeros constituida por anillos de 5 eslabones y anillos de 6 eslabones, se especifica en la lista CMR. Metacrilato de glicerinformal no se especifica en la lista CMR. La tarea era hacer reaccionar lo más completamente posible el educto glicerinformal.

5 La tarea era producir una mezcla de isómeros con baja presión de vapor en comparación con metacrilato de metilo (presión de vapor 3,7 kPa a 20°C, Yaws' Handbook of Antoine Coeff. For Vapour Pressure, Electronic ISBN: 978-1-59124-879-8) o estireno (0,6 kPa a 20°C, Yaws' Handbook of Antoine Coeff. For Vapour Pressure, Electronic ISBN: 978-1-59124-879-8).

10 La tarea era poner a disposición un homopolímero que presentara temperaturas de transición vítrea comparables, como se alcanzan con el metacrilato de metilo empleado habitualmente y estireno, y, por consiguiente, posibilitar un intercambio de metacrilato de metilo, de olor intenso, o estireno, nocivo para la salud.

15 Sorprendentemente, a partir de glicerinformal, disponible comercialmente, se obtiene una mezcla de (met)acrilatos con proporción de anillo de seis eslabones elevada si se hace reaccionar la materia prima en presencia de un alcoholato de titanio, por ejemplo titanato de isopropilo, un complejo de circonio, por ejemplo acetilacetato de circonio, un compuesto de estaño, como óxido de dioctilestaño, o una mezcla de hidróxido de litio y óxido de calcio con (met)acrilato de alquilo.

En el ámbito de esta invención, glicerinformal describe la mezcla de isómeros de alcoholes, obtenida mediante la reacción de glicerina con formaldehído. La mezcla de isómeros comercial empleada en este caso se sitúa en una proporción anillo de 5 eslabones respecto a anillo de 6 eslabones de aproximadamente 20 % a 80 % hasta 70 % a 30 %.

20 Se descubrió que el anillo de seis eslabones se presenta en la mezcla de ésteres de (met)acrilato. Esto garantiza una temperatura de transición vítrea del polímero suficientemente elevada. Además se obtiene una mezcla de monómeros con un contenido en alcohol residual muy reducido.

Se descubrió que en el (met)acrilato obtenido según la invención se obtienen Tg comparables, de al menos 75°C, que posibilitan un intercambio por metacrilatos empleados actualmente y estireno.

25 Sorprendentemente se descubrió que la presión de vapor de la mezcla de glicerinformal producida según la invención se sitúa en el orden de magnitud de 0,01 hPa a temperatura ambiente.

30 Sorprendentemente se descubrió que las mezclas de monómeros según la invención son sustancias de partida ideales para polímeros, que se aplican en resinas de reacción, así como plásticos en frío producidos a partir de las mismas. Estas se distinguen por muy buenas propiedades, como durabilidad, propiedades mecánicas, resistencia a la abrasión, bajo ciertas circunstancias grado de blancura o pigmentación y agarre, que son al menos tan buenos como en sistemas del estado de la técnica en su totalidad. No obstante, estos sistemas se distinguen además por una formación de olor, o bien liberación de componentes volátiles especialmente reducida frente al estado de la técnica.

35 Las mezclas de monómeros según la invención son extraordinariamente apropiadas para polímeros que se emplean en revestimientos, a modo de ejemplo revestimientos de suelos, pinturas y esmaltes, señalizaciones viales, resinas de moldeo, protección de edificios, materiales compuestos, agentes de revestimiento o laminación, a modo de ejemplo para resinas para ortopedia, pero también en pegamentos.

40 Sorprendentemente se descubrió que, mediante una reacción de transesterificación de (met)acrilatos de alquilo con alcoholes isómeros, obtenidos mediante reacción de glicerina con formaldehído (dioxanos y dioxolanos hidroxisustituidos), de modo especialmente ventajoso en presencia de catalizadores a base de titanio, se pueden sintetizar (met)acrilatos tanto de los dioxanos hidroxisustituidos como también de los dioxolanos hidroxisustituidos simultáneamente en rendimiento elevado.

En el procedimiento según la invención se hacen reaccionar (met)acrilatos de alquilo con glicerinformal en presencia de 0,01 a 10 % en peso, en especial de 0,1 a 5 % en peso, referido a la mezcla de reacción total, de un catalizador a base de titanio.

45 Los eductos y catalizadores

Como (met)acrilato de alquilo se pueden emplear, a modo de ejemplo: (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de i-propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de tec-butilo, (met)acrilato de n-pentilo, (met)acrilato de n-hexilo, o preferentemente metacrilato de metilo, así como acrilato de butilo.

En este caso, la notación (met)acrilato significa tanto metacrilato, como por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, etc, como también acrilato, como por ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, etc, así como mezclas de ambos.

5 Los alcoholes empleados para la transesterificación son alcoholes isómeros, obtenidos mediante reacción de glicerina con formaldehído (dioxanos y dioxolanos hidroxisustituídos), extendiéndose la proporción de dioxanos respecto a dioxolanos de 20:80 a 70:30 % en moles.

Como catalizadores son apropiados compuestos de estaño, circonio o titanio, o bases inorgánicas. Se pueden emplear catalizadores de transesterificación a base de titanio, especialmente tetrametoxititanio, tetraetoxititanio, tetra-isopropoxititanio, tetra-n-butoxititanio, tetraquis(2-etilhexiloxi)titanio, tetraesteariloxititanio.

10 Son preferentes catalizadores del grupo alcoholatos de titanio, en especial titanato de isopropilo, complejos de circonio, en especial acetilacetato de circonio, compuestos de estaño, en especial óxido de dioctilestaño, o de una mezcla de hidróxido de litio y óxido de calcio.

15 La reacción de (met)acrilatos de alquilo con alcoholes isómeros se realiza a temperaturas entre 30 y 180°C, preferentemente entre 50 y 130°C. La reacción se efectúa en presencia de 0,01 a 10 % en peso, preferentemente de 0,1 a 5 % en peso, de modo especialmente preferente de 0,2 a 2 % en peso de un catalizador, referido a la mezcla de reacción total.

20 Formalmente reaccionan cantidades equimolares de (met)acrilato de alquilo con los alcoholes isómeros para dar los productos finales deseados. No obstante, en la práctica es conveniente mantener los (met)acrilatos de alquilo en exceso durante la reacción, empleándose los (met)acrilatos de alquilo en cantidades de 1,2 a 15 moles, preferentemente 2 a 10 moles por mol de grupos hidroxilo.

Para evitar pérdidas de rendimiento provocadas por polimerización de (met)acrilatos de alquilo es conveniente realizar la reacción y la elaboración de la mezcla de reacción en presencia de inhibidores de polimerización.

Los inhibidores de polimerización

25 Los inhibidores de polimerización son ya conocidos. A modo de ejemplo se pueden añadir 1,4-dihidroxibencenos para la estabilización. No obstante, también se pueden emplear dihidroxibencenos sustituidos de otro modo. Tales inhibidores se pueden representar generalmente con la Fórmula general (I)



donde

30 R¹ significa hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado con uno a ocho átomos de carbono, halógeno o arilo, preferentemente un resto alquilo con uno a cuatro átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, Cl, F o Br;

n es un número entero en el intervalo de uno a cuatro, preferentemente uno o dos; y

35 R² significa hidrógeno, un resto alquilo lineal o ramificado con uno a ocho átomos de carbono o arilo, preferentemente un resto alquilo con uno a cuatro átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo o terc-butilo.

No obstante, también se pueden emplear compuestos con 1,4-benzoquinona como compuesto de partida. Estos se pueden describir con la Fórmula (II)



donde

R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con uno a ocho átomos de carbono, halógeno o arilo, preferentemente un resto alquilo con uno a cuatro átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, Cl, F o Br; y

n es un número entero en el intervalo de uno a cuatro, preferentemente uno o dos.

5 Asimismo se emplean fenoles de la Estructura general (III)



donde

10 R¹ significa un resto alquilo lineal o ramificado con uno a ocho átomos de carbono, arilo o aralquilo, propionato con alcoholes de valencia 1 a 4, que también pueden contener heteroátomos, como S, O y N, preferentemente un resto alquilo con uno a cuatro átomos de carbono, de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo.

Representan otra clase de sustancias ventajosa fenoles con impedimento estérico a base de derivados de triazina de la Fórmula (IV):



15 con R = compuesto de la Fórmula (V)



20 donde

R¹ es = C_nH_{2n+1}

con n = 1 o 2.

Otro grupo de inhibidores conocidos son aminas, en especial aminas con impedimento estérico.

A estas pertenecen en especial fenilendiaminas, que se pueden describir mediante la Fórmula (VI)



25

donde R¹, R², R³ y R⁴ representan independientemente hidrógeno, así como restos alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo con hasta 40, preferentemente hasta 20 átomos de carbono en cada caso, siendo hidrógeno preferentemente al menos uno de los restos R¹, R², R³ y R⁴.

5 Las p-fenilendiaminas ejemplares comprenden p-fenilendiamina, donde los restos R¹, R², R³ y R⁴ son hidrógeno: N-fenil-N'-alquil-p-fenilendiaminas, como por ejemplo, N-fenil-N'-metil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-etil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-propil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-n-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isobutil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-terc-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-n-pentil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-n-hexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1-metilhexil)-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilendiamina; N-fenil-N',N'-dialquil-p-fenilendiamina, como por ejemplo N-fenil-N',N'-dimetil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-dietil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-di-n-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-di-sec-butyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-metil-N'-etil-p-fenilendiamin; N,N-dialquil-p-fenilendiamina, como por ejemplo N,N-dimetil-p-fenilendiamina y N,N'-dietil-p-fenilendiamina; N,N'-dialquil-p-fenilendiamina, como por ejemplo N,N'-diisopropil-p-fenilendiamina, N,N'-diisobutil-p-fenilendiamin; N,N'-diaril-fenilendiamina, como por ejemplo N,N'-difenil-p-fenilendiamin; N,N,N'-trialquil-p-fenilendiamina, como por ejemplo N,N,N'-trimetil-p-fenilendiamina, N,N,N'-trietyl-p-fenilendiamina.

Además, los colorantes de fenazina forman otro grupo preferente. Estos comprenden especial indulina y nigrosina. La nigrosina se produce mediante calentamiento de nitrobenzono, anilina y anilina de ácido clorhídrico con hierro metálico y FeCl₃. En este caso son preferentes colorantes de anilina solubles en alcohol, que pueden comprender, a modo de ejemplo, 5 núcleos de benzono, como dianilido-N,N-difenilfenosafranina. Estas sustancias son conocidas y se pueden adquirir comercialmente.

También son apropiadas dialquilhidroxilaminas, como por ejemplo N,N-dietilhidroxilamina.

De modo especialmente exitoso se emplean los compuestos 1,4-dihidroxibenzol, 4-metoxifenol, 2,5-dicloro-3,6-dihidroxi-1,4-benzoquinona, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxibenzil)benzono, 2,6-di-terc-butyl-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-terc-butylfenol, éster de 2,2-bis[3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil-1-oxopropoximetil]1,3-propanodiilo, propionato de 2,2'-tiodietilbis-[3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenilo)], propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc-butyl-4-hidroxifenilo), 3,5-bis(1,1-dimetiletil-2,2-metilenbis-(4-metil-6-terc-butyl)fenol, tris-(4-terc-butyl-3-hidroxi-2,6-dimetilbenzil)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, tris(3,5-diterc-butyl-4-hidroxi)-s-triazin-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, terc-butyl-3,5-dihidroxibenzono o difenil-p-fenilendiamina (DPPD), así como derivados de N-oxilo, como por ejemplo 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, 2,2,5,5-tetrametil-3-oxopirrolidin-1-oxilo o 2,2,6,6-tetra, siendo a su vez muy especialmente conveniente monometiléter de hidroquinona (4-metoxifenol) entre estos.

Son inhibidores especialmente preferentes fenotiazina, monometiléter de hidroquinona y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil-N-oxilo.

Los citados inhibidores se encuentran disponibles comercialmente. Como estabilización básica para compuestos con insaturación etilénica, los citados compuestos se pueden emplear por separado o en mezcla de dos o más compuestos. En tanto se trate de compuestos fenólicos, la presencia de oxígeno en la mezcla de reacción es necesaria para asegurar una eficacia suficiente contra la polimerización. En este caso es especialmente preferente el empleo de aire como fuente de oxígeno.

Disolvente

Además es posible realizar la reacción en presencia de un disolvente inerte o de mezclas de disolventes.

40 Como disolvente se pueden emplear todos los disolventes orgánicos inertes, como por ejemplo hidrocarburos alifáticos, como hexano, heptano, octano, ciclohexano o mezclas de hidrocarburos alifáticos, como por ejemplo éter de petróleo, ligroína, decalina o bencina.

Además se pueden emplear disolventes aromáticos, como por ejemplo benzono, tolueno o los xilenos isómeros y mezclas de los compuestos citados anteriormente.

45 Además entran en consideración hidrocarburos que contienen oxígeno, como por ejemplo monometiléter de dietilenglicol, monoetiléter de dietilenglicol, monometiléter de trietilenglicol, monoetiléter de trietilenglicol, monobutiléter de dietilenglicol, dietiléter o metil-terc-butiléter. También el agua entra en consideración como disolvente inerte. De modo especialmente preferente se emplean, a modo de ejemplo, tolueno o ciclohexano como disolvente.

50 La reacción se puede realizar bajo presión normal, vacío o sobrepresión, pudiéndose efectuar el control de reacción de manera discontinua o continua. Preferentemente se hace reaccionar a presión normal.

Condiciones de reacción ventajosas para la separación del azeótropo son presiones entre 1 y 500 hPa.

En general, los eductos, (met)acrilato de alquilo y glicerinformal se calientan a temperatura de reacción conjuntamente en presencia de un inhibidor o una mezcla de inhibidores, y se deshidratan. Tras el paso de deshidratación se añade el catalizador, o bien la mezcla de catalizadores, así como (met)acrilato de alquilo.

5 En función de la calidad de las sustancias de partida se puede prescindir del paso de deshidratación. En la reacción se puede tolerar un menor contenido en agua en los eductos. El alcohol disociado, así como el (met)acrilato de alquilo excedente, se destilan de manera continua, preferentemente de manera conjunta como azeótropo. Los tiempos de reacción se sitúan en general entre 1 y 20 horas, preferentemente entre 2 y 12 horas, y dependen de la temperatura de reacción, o bien de la cantidad de catalizador empleada.

10 Una vez concluida la reacción, el (met)acrilato de alquilo excedente se elimina de manera parcial, o preferentemente por completo, a modo de ejemplo mediante destilación, a partir del producto de reacción.

A continuación se separa el producto del catalizador a través de una destilación posterior y se purifica adicionalmente. En caso dado, de manera alternativa se puede incorporar un paso de filtración antes de la destilación para la separación del catalizador. Según requisitos de pureza del producto de reacción, también se puede prescindir de la destilación después de separar el catalizador por filtración.

15 El procedimiento según la invención para la producción de (met)acrilatos mediante transesterificación de (met)acrilatos de alquilo con alcoholes isómeros, obtenidos mediante reacción de glicerina con formaldehído (dioxanos y dioxolanos hidroxisustituidos), conduce a rendimientos claramente más elevados que los procedimientos del estado de la técnica.

20 Con el procedimiento según la invención se obtienen mezclas de monómeros a partir de las cuales se pueden obtener homopolímeros con una temperatura de transición vítrea $T_g > 75^\circ\text{C}$. Las temperaturas de transición vítrea se sitúan preferentemente en el intervalo entre 75 y 90°C . Con el procedimiento según la invención se obtienen mezclas de monómeros cuya presión de vapor a temperatura ambiente asciende a < 5 hPa. La presión de vapor a temperatura ambiente se sitúa preferentemente en $0,001$ a 5 hPa, de modo especialmente preferente en $0,005$ a $0,05$ hPa.

Los siguientes ejemplos explicarán la invención.

Ejemplos

25 Ejemplo 1: transesterificación catalizada con circonio

30 La mezcla de reacción de 375 g de glicerinformal, 1009 g de metacrilato de metilo (MMA), $0,12$ g de monometiléter de hidroquinona, $0,16$ g de fenotiazina, se pesa en un matraz de 2 l con columna de vidrio de 50 cm y empaquetaduras de columna de la firma Sulzer, agitación y tubo de entrada de aire, y se calienta a ebullición bajo entrada de aire. El agua presente eventualmente se elimina de la carga por vía azeotrópica con 49 g de destilado. Tras enfriamiento se añaden $11,3$ g de $\text{Zr}(\text{acac})_4$ y 49 g de MMA. La carga se calienta de nuevo a ebullición.

La mezcla de metanol/MMA producida se elimina continuamente a 100 - 120°C de temperatura de cola. Durante la reacción se añade con dosificación MMA al destilado a través de una alimentación en cantidad equivalente en masa (en total 237 g). La reacción ha concluido después de $9:20$ horas.

35 Se destilan MMA excedente y otros productos de bajo punto de ebullición a 120°C de temperatura de cola y 8 mbar. Se obtienen 645 g de éster bruto con un contenido de metacrilato isómero de $97,2$ % y un contenido residual de isómeros de glicerinformal de aproximadamente $0,3$ %. Tras destilación fraccionada final se obtienen 593 g de producto. La proporción de mezcla de isómeros de 4-(metacriloiloximetil)-1,3-dioxolano y 5-metacriloiloxi-1,3-dioxano se sitúa en $99,8$ %. La proporción de mezcla de isómeros de glicerinformal se sitúa en $0,14$ %.

Ejemplo 2: reacción catalizada con titanato

40 La mezcla de reacción de $29,1$ kg de glicerinformal, $78,5$ g de metacrilato de metilo (MMA), $9,6$ g de monometiléter de hidroquinona, $1,4$ g de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo, $2,8$ g de N,N-dietilhidroxilamina (85 % w/w en agua), 12 g de fenotiazina, se pesa en una caldera de esmalte de 145 l con columna de vidrio de $4,5$ m NW150 y empaquetaduras de columna de la firma Sulzer, agitación y tubo de entrada de aire, y se calienta a ebullición bajo entrada de aire por medio de termostato de circulación de aceite. La carga se deshidrata a una baja proporción de reflujo sin limitación de temperatura con 1700 g de destilado. Una vez alcanzada una temperatura de cabeza de columna constante de 99°C se concluye el paso de deshidratación.

45 Se añaden a la carga 729 g de titanato de isopropilo y 1700 g de MMA. La mezcla de metanol/MMA producida se elimina continuamente a 100 - 120°C de temperatura de cola. Durante la reacción se añade con dosificación MMA al destilado a través de una alimentación en cantidad equivalente en masa (en total $12,6$ g). Después de $8:30$ horas, la temperatura de cabeza de columna aumenta lentamente y después de $9:30$ horas se han alcanzado 99°C en la cabeza

de la columna. Si la temperatura en la cabeza de la columna sobrepasa 99°C y después permanece constante, la reacción ha concluido.

5 Para la separación de MMA excedente, la carga se lleva ahora a ebullición a 350 mbar de presión, y se destila metacrilato de metilo mientras que se reduce adicionalmente la presión de manera continua para mantener una temperatura de cola de 75-85°C. Al alcanzar una presión de 32 a 38 mbar se mantiene la carga 45 minutos más a 85°C. En total se obtienen 58,35 kg de metacrilato de metilo. El éster crudo que contiene catalizador que permanece en la cola comprende 48,2 kg y está constituido por 94,5 % de mezcla de isómeros de 4-(metacriloiloximetil)-1,3-dioxolano y 5-metacriloiloxi-1,3-dioxano, así como 2,8 % de MMA y 1,22 % de mezcla de isómeros de glicerinformal. Este se puede liberar de catalizador mediante destilación a 0,4-0,5 mbar y a una temperatura de circulación de aceite de 165-170°C en un evaporador de capa fina DS 50 de la firma NGW, y purificar adicionalmente de este modo. El destilado está constituido por los metacrilatos isómeros y posee una pureza, determinada mediante cromatografía de gases, de 98,6 %. La proporción de isómeros de glicerinformal asciende a 0,68 %.

La temperatura de transición vítrea de la mezcla de isómeros se sitúa en 75°C. Este valor muestra que se transformaron tanto el anillo de 5 eslabones como también el anillo de 6 eslabones de la mezcla de isómeros.

15 Ejemplo 3: transesterificación catalizada con estaño

La mezcla de reacción de 375 g de glicerinformal, 1009 g de metacrilato de metilo (MMA), 0,12 g de monometiléter de hidroquinona, 0,16 g de fenotiazina, se pesa en un matraz de 2 l con columna de vidrio de 50 cm y empaquetaduras de columna de la firma Sulzer, agitación y tubo de introducción de aire, y se calienta a ebullición bajo entrada de aire. El agua presente eventualmente se elimina de la carga por vía azeotrópica con 60 g de destilado. Tras enfriamiento se añaden 18,8 g de óxido de dioctilestaño y 60 g de MMA. La carga se calienta de nuevo a ebullición.

La mezcla de metanol/MMA producida se elimina continuamente a 100-120°C de temperatura de cola. Durante la reacción se añade con dosificación MMA al destilado a través de una alimentación en cantidad equivalente en masa (en total 275 g). La reacción ha concluido después de 11:00 horas.

25 Se destilan MMA excedente y otros productos de bajo punto de ebullición a 120°C de temperatura de cola y 8 mbar. Se obtienen 550 g de éster bruto con un contenido de metacrilato isómero de 95,6 % y un contenido residual de isómeros de glicerinformal de aproximadamente 0,3 %. Tras destilación fraccionada final se obtienen 490 g de producto. La proporción de mezcla de isómeros de 4-(metacriloiloximetil)-1,3-dioxolano y 5-metacriloiloxi-1,3-dioxano asciende a 98,25 %. La proporción de mezcla de isómeros de glicerinformal asciende a 0,17 %.

Ejemplo 4: transesterificación catalizada con base

30 La mezcla de reacción de 5,6 kg de glicerinformal, 12,5 g de metacrilato de metilo (MMA), 1,9 g de monometiléter de hidroquinona, así como 19,7 g de CaO y 8,4 g de LiOH como catalizador, se pesa en una caldera de 20 l con columna de vidrio de 1 m NW50 y empaquetaduras de columna de la firma Sulzer, agitación y tubo de introducción de aire, y se calienta a ebullición bajo entrada de aire.

35 La mezcla de metanol/MMA producida se elimina continuamente a 100-120°C de temperatura de cola. Durante la reacción se añade con dosificación MMA al destilado a través de una alimentación en cantidad equivalente en masa (en total 3,5 kg). Después de aproximadamente 5 h de tiempo de reacción se añaden 9,8 g de CaO y 4,2 g de LiOH y 200 g de MMA. La reacción ha concluido después de 11:30 horas.

40 Se destilan MMA y otros productos de bajo punto de ebullición en primer lugar en la caldera y después en el evaporador de capa fina (5-6 mbar, 110°C de temperatura de circulación de aceite 110°C). Tras filtración a presión final se obtienen 8 kg de una mezcla de metacrilatos isómeros y con una pureza, determinada mediante cromatografía de gases, de 94,7 %. La proporción de isómeros de glicerinformal asciende a 0,96 %.

Ejemplo 5: realización de polimerización en placa

45 Se iniciaron 200 g de metacrilato de glicerinformal con 0,1 % de azobis(isobutironitrilo) (AIBN) y se cargaron en una cámara de vidrio (25 x 25cm; cordón retráctil de 0,4 cm). Se cerró la cámara herméticamente y se polimerizó en baño de agua (12 horas 50°C; 3 horas 60°C), y a continuación se temperó a 90°C en armario secador durante 2 horas. A continuación se utilizó el homopolímero producido metacrilato de poliglicerinformal para la determinación de la temperatura de transición vítrea.

Ejemplo 6: medición por DSC (determinación de la temperatura de transición vítrea)

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea se emplea la calorimetría diferencial dinámica como procedimiento de medición común (Differential Scanning Calorimetry, DSC) (Ehrenstein, Gottfried W. Riedel, Gabriela, Trawiel, Pia (2004); Thermal Analysis of Plastics-Theory and Practice; Hanser Publishers).

5 La muestra producida por medio de polimerización en placa (véase el Ejemplo 5) se midió en el intervalo de temperatura de -50 a 150°C con una tasa de calefacción de 10 K/min (enfriamiento rápido) en crisol de aluminio con tapa perforada bajo nitrógeno (aparato de medición por DSC de Mettler Toledo con refrigeración de nitrógeno líquido).

Temperatura de transición vítrea de metacrilato de poliglicerinformal determinada: $T_g = 85^\circ\text{C}$

Ejemplo 7: determinación de tiempo de polimerización (medición por PZ)

10 Para la determinación del tiempo de polimerización se pesó 0,2 % en peso de AIBN (CAS 78-67-1) y se disolvió en el monómero metacrilato de glicerinformal. Se homogeneizó esta mezcla durante 2 minutos con un agitador magnético, se trasvasó a una probeta (18 x 180 mm), se calentó a $T=60^\circ\text{C}$ en baño de agua, y a continuación se midió el tiempo de polimerización. Con ayuda del sensor de temperatura se registró el perfil de temperatura de la reacción. Este sensor de temperatura se encuentra en un segundo tubo más reducido y cargado con dietileglicol como líquido soporte, que está fijado en el centro de la probeta de modo que se sumerge en el líquido de muestra con una profundidad suficiente para posibilitar una medición exacta de la temperatura de la muestra. Se considera inicio de la medición el momento en el que se alcanza la temperatura de reacción seleccionada ($T = 60^\circ\text{C}$). La posición de la temperatura de reacción máxima T_{max} corresponde al tiempo de polimerización.

Medición por PZ de metacrilato de glicerinformal

Iniciador:	Tiempo [min]	102,5
0,2 % de AIBN		
T = 60°C	T_{max} [°C]	114,5

20 Ejemplo 8: determinación de la presión de vapor (método dinámico por medio de ebulómetro)

Los datos de presión de vapor se determinaron con el método dinámico por medio de ebulómetro (desarrollo propio de LTP GmbH para pequeñas cantidades de muestra a partir de aproximadamente 20 ml en ajuste a la normativa de la UE: Dynamic Method of the EC A.4 Vapor Pressure guideline en base a la normativa OECD 104).

Datos experimentales: presión de vapor de metacrilato de glicerinformal

T [°C]	Presión [hPa]
56,45	0,53
64,16	1
71,33	1,8
80,89	3,4
90,35	6,5
96,96	9,4
108,95	17,5
122,31	33,9
134,72	58,4
144,76	88,9
195,88	479,3
201,10	551,3
208,21	654,0
215,35	778,8
224,18	697,3
226,17	1004,1

25 Parámetros de Antoine (formato DDB) para metacrilato de glicerinformal

ES 2 777 661 T3

$$\log (P/\text{Torr}) = A - B / (C + T/^{\circ}\text{C})$$

A	B	C
6,39262	1232,98	125,136

Presión de vapor a $T=20^{\circ}\text{C}$ para metacrilato de glicerinal (extrapolada a partir de parámetros de Antoine): $p= 0,01$ hPa

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la producción de mezclas de ésteres de (met)acrilato, caracterizado por que se hace reaccionar una mezcla de isómeros de glicerinformal en presencia de un catalizador con (met)acrilato de alquilo.
- 5 2.- Procedimiento para la producción de mezclas de ésteres de (met)acrilato según la reivindicación 1, caracterizado por que se emplea una mezcla de isómeros de glicerinformal con una proporción isomérica de isómero de anillo de 5 eslabones respecto a isómero de anillo de 6 eslabones de 20:80 a 70:30.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 2, caracterizado por que los homopolímeros de la mezcla de ésteres de (met)acrilato presentan una temperatura de transición vítrea Tg entre 75°C y 90°C.
- 10 4.- Procedimiento para la producción de mezclas de ésteres de (met)acrilato según la reivindicación 1, caracterizado por que se hace reaccionar en presencia de un catalizador del grupo alcoholatos de titanio, complejos de circonio, compuestos de estaño o una mezcla de hidróxido de litio y óxido de calcio.
- 5.- Procedimiento para la producción de mezclas de ésteres de (met)acrilato según la reivindicación 1, caracterizado por que se hace reaccionar a una temperatura entre 30 y 180°C.

