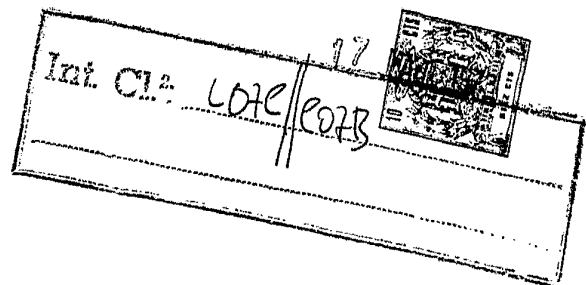


414834

PATENTE DE INVENCION

Cas 364.

414834



Memoria Descriptiva

sobre:

PROCEDIMIENTO DE TRANSESTERIFICACION DE ESTERES

INSATURADOS.-

Solicitante: RHONE-PROGIL, entidad francesa, residente en 6 rue Piccini, Paris (16^a), Francia.-

5. Cuando se transesterifica, por medio de un alcohol o de una mezcla de alcoholes, un éster de alcohol de más bajo punto de ebullición que el o los primeros, este éster, que comprende una insaturación (enlace múltiple, y más especialmente enlace olefínico) en uno de

414834



5. sus radicales constitutivos, más particularmente en el radical de su ácido constitutivo, la transesterificación se acompaña generalmente por una reacción secundaria de polimerización; ésta es evidentemente perjudicial para el procedimiento, tanto desde el punto de vista económico, por su influencia sobre el rendimiento de la reacción de transesterificación, como por las dificultades técnicas que se derivan de esta polimerización para la separación de los productos de la mezcla reactiva (presencia de polímeros en esta mezcla).

10. Para evitar, o al menos para limitar, el desarrollo de tales polimerizaciones, se ha encontrado, de acuerdo con el presente invención, un procedimiento que consiste esencialmente en ejecutar la transesterificación en presencia

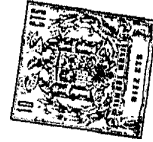
15. simultánea de un catalizador, constituido más particularmente por un alcoholato metálico y de un inhibidor de polimerización constituido por un compuesto aminado que comprende al menos un núcleo bencénico (fenilo o fenileno) y/o al menos un núcleo naftalénico (naftilo o naftileno) en su molécula, teniendo dicho compuesto aminado un punto de ebullición bastante elevado para que pueda ser separado como producto de cola, con relación al éster formado o a los ésteres

20. formados, en el curso de las operaciones posteriores de separación, por destilación, de los constituyentes de la mezcla reactiva. Se observa que operando en estas condiciones la transesterificación del éster de alcohol inferior por uno o varios alcoholes superiores y eliminando, por destilación y extracción, el alcohol desplazado a medida que aparece en

25. la mezcla de reacción, puede impulsarse muy fácilmente el grado de transformación del ó de los alcoholes superiores en

30.

414834



éster o ésteres hasta un valor comprendido entre 98 y 100%, lo cual no es realizable en la práctica industrial en ausencia de un inhibidor de polimerización aminado conforme a los del presente invento.

5. Para la ejecución práctica del procedimiento según el invento, se ha observado que el isopropilato de titanio (también denominado titanato de isopropilo) es un catalizador de transesterificación particularmente interesante. Se utiliza como inhibidor, por ejemplo, una amina tal como la
10. parafenileno-diamina, fenil-naftil-amina, o incluso mejor dinaftil-fenileno-diamina.

15. Las aminas de este tipo son generalmente poco solubles en el medio de reacción, a las temperaturas que han de utilizarse para la transesterificación. No obstante, las cantidades que han de utilizarse de estas aminas son ordinariamente inferiores a su límite de solubilidad en este medio y a estas temperaturas. Pero, dado que es elevado el precio de estos inhibidores de polimerización, resulta ventajoso recuperar el máximo y, en particular, una parte de los mismos
20. en estado insolubilizado, por ejemplo por filtración, cuando se termina la reacción y se enfría la mezcla de reacción.

25. Se ha podido comprobar que la utilización de un compuesto aminado según el presente invento, como en particular la dinaftil-fenileno-diamina, permite constituir, con un alcoholato tal como isopropilato de titanio, un par catalítico netamente más activo que si se utiliza hidroquinona en lugar del compuesto aminado, y netamente más selectivo en lo que concierne al impedimento de formación de polímeros. Por
30. otra parte, la hidroquinona presenta el inconveniente de comportarse, en la destilación, como un producto de cabeza res-

414834



5. pecto de los ésteres formados (metacrilatos, en particular) y, teniendo en cuenta las cantidades de hidroquinona necesarias, constituye un obstáculo respecto al empleo de estos ésteres para sus aplicaciones ulteriores. Por el contrario, los inhibidores aminados según el invento no destilan con estos ésteres y no retienen de ello, tras su destilación, sino algunas partes por millón.

10. La cantidad de catalizador, en especial isopropilato de titanio, que hay que utilizar, va unida a la cantidad de agua preexistente en el medio de reacción. Esta cantidad de agua será con preferencia reducida al mínimo si es prácticamente posible antes de la adición del catalizador y la puesta en marcha de la reacción de transesterificación, pudiendo hacerse esta reducción en el mismo aparato de transesterificación, por una destilación heteroazeotrópica clásica.

15. Se ha comprobado, conforme al presente invento, que la acción inhibidora del compuesto aminado puede incrementarse notablemente por insuflación de cantidades moderadas de aire en la mezcla de reacción mientras dura todo el desarrollo de la reacción propiamente dicha. De ello se desprende, como consecuencia particularmente ventajosa, que, siendo todo igual por otra parte, se puede, gracias a esta insuflación de aire, reducir en notables proporciones la cantidad de inhibidor a utilizar, eventualmente hasta descender por debajo de su límite de solubilidad en la mezcla de reacción enfriada, tras la reacción, hasta 20 a 30°. En estas condiciones, no hay necesidad de filtrar esta mezcla enfriada, aligerándose por ello el procedimiento.

20. El proceso de inhibición de la polimerización por

25.

30.



414834

- el compuesto aminado, con preferencia con insuflación de aire, obedece a ciertas condiciones operatorias escogidas en los campos bien definidos de valores de parámetros en función de los cuerpos en presencia. Se hallarán a continuación las condiciones generales óptimas de marcha aplicables a reacciones de transesterificación de ésteres metacrilícos de baja masa molecular, en particular metacrilato de metilo, realizadas con ayuda de alcoholes transesterificantes que contienen de 3 a 22 átomos de carbono en su molécula:
5.

- Se utiliza un exceso molar de 10 a 50% de éster de partida con relación al alcohol o a la mezcla de alcoholes de partida.

- Se opera a presión atmosférica.

- La temperatura funcional es de 95 a 110°. Con preferencia, se regula al valor deseado agregando un tercer cuerpo de punto de ebullición conveniente, más particularmente hexano, en el medio de reacción. El hexano no solamente sirve de moderador de temperatura de ebullición del baño reaccional, pero también puede servir de vehículo portador de metanol, con el cual forma un destilado heteroazeotrópico (al 72% en peso de hexano) que decanta entre 10 y 25°.
 10.

- La cantidad de catalizador, que es con preferencia isopropilato de titanio, eventualmente en solución en isopropanol, es de 0,1 a 0,6% en peso con relación al conjunto del medio reaccional.
 15.

- La cantidad de inhibidor de polimerización es de 0,05 a 0,5% en peso con relación al conjunto del medio reaccional, y varía según que se opere o no con insuflación de aire,
 20.

- La cantidad de aire, cuando se insufla, es de 0,1
 - 25.
 - 30.

414834



a 0,5 m³ por tonelada de éster metacrílico o mezcla de ésteres metacrílicos a producir.

5. - La temperatura de enfriamiento del destilado de cabeza (destilado heteroazeotrópico de hexano y metanol cuando se parte de metacrilato de metilo) es de 10 a 20°.

- La duración de la reacción es de 2 h 1/2 a 4 h.

El plano anexo representa un aparato que conviene a la ejecución del procedimiento según el invento.

10. Este aparato comprende un recipiente de reacción 1 provisto de un agitador rotativo 2, un dispositivo de intercambio indirecto de calor 3, de tipo tradicional, que permite calentar o enfriar el medio de reacción contenido en el recipiente, y una válvula de vaciado 4. Además, el recipiente 1 dispone de cierto número de tubos para la introducción de los reactivos y coadyuvantes de reacción:

15. - tubo 5 para la introducción de alcohol superior o de mezcla de alcoholes superiores;

- tubo 6 para la introducción de tercer cuerpo (hexano);

20. - tubo 7 para la introducción de inhibidor de polimerización;

- tubo 8 para la introducción de catalizador;

- tubo 9 para la introducción de éster susceptible de transesterificación;

25. - tubo 10 para la introducción de aire por medio de un órgano de división de gas 11.

30. El recipiente 1 se halla acoplado a una columna de destilación 12, de una parte por un tubo 13 a través del cual pasan los vapores emitidos por el medio de reacción del recipiente a la columna, y de otra parte por un tubo 14 que

414834



envía de nuevo al recipiente el producto de cola de la columna.

5. Los vapores de cabeza de la columna 12, que están por lo común constituidos por una mezcla azeotrópico de alcohol inferior liberado por la reacción de transesterificación y de tercer cuerpo, y por ende la mayor parte de las veces por la mezcla azeotrópica de metanol y de hexano, salen por un tubo 15, atraviesan sucesivamente un condensador 16 y un refrigerador 17, lo que les licúa, y el líquido condensado pasa por un tubo 18 a un decantador 19. El condensado se separa en dos capas. Una, rica en alcohol inferior (metanol), es extraída por un tubo 20, en tanto que la otra, rica en tercer cuerpo (hexano), es enviada de nuevo por un tubo 21 a la cabeza de la columna 12.
10. Por el tubo 18, un dispositivo de separación de gas-líquido, figurado por 22, permite evacuar por un tubo 23 el aire introducido por 10.
15. Puede ejecutarse el procedimiento en el aparato descrito anteriormente operando de la forma siguiente:
20. Para comenzar, se carga el recipiente con las cantidades necesarias de alcohol superior, de tercer cuerpo y de inhibidor de polimerización, que se introducen por los tubos 5, 6 y 7 respectivamente.
25. Si es necesario, se deshidrata(n) el o los alcoholes de esta mezcla operando sobre esta última, en el aparato, una destilación heteroazeotrópica de agua con el tercer cuerpo. Se decanta el heteroazeotropo en 19, se evacúa el agua por el tubo 20 y se hace retroceder el tercer cuerpo a través de la columna por el tubo 21.
30. La mezcla contenida en el recipiente, una vez des-

414834



hidratada, se enfría hacia los 40° y se procede a la activación del inhibidor por insuflación de aire en cantidad moderada a través de 10 y 11. Se introduce a continuación el catalizador en el recipiente por el tubo 8. Se calienta el recipiente y se alimenta con éster susceptible de transesterificación de una sola vez por el tubo 9 como se indica anteriormente, o, alternativamente, si este éster es hidratado, puede introducirse en continuo, no directamente en el recipiente por el tubo 9, sino a la parte inferior de la columna 12, por un tubo 24; en la columna, este éster es deshidratado azeotrópicamente por los vapores que entran por el tubo 13, por debajo del tubo 24, y, desprovisto de su agua, se desliza a la base de la columna y desde allí pasa en continuo al recipiente 1 por el tubo 14. Para su empleo alternativo en el procedimiento, pueden preverse en los tubos 9 y 24 válvulas de detención 25 y 26 respectivamente.

La reacción de transesterificación se desarrolla en este caso, con mantenimiento de la insuflación de aire, eliminándose el alcohol inferior liberado por la reacción por el tubo 20 en forma de capa inferior de la decantación y eliminándose el aire por el tubo 23. Al final de la operación, se interrumpe la insuflación de aire y se trasvasa el producto bruto de reacción por la válvula de vaciado 4.

La separación posterior de los constituyentes del producto bruto se efectúa según los principios tradicionales de la destilación, lo mismo que la recuperación del alcohol inferior liberado por la reacción y, eventualmente, la de los productos contenidos en el aire evacuado por 23.

Como se ha dicho, si se opera sin insuflación de aire, la cantidad de inhibidor que hay que utilizar es más

414834



5. elevada y es necesario prever una filtración del producto bruto enfriado para llevar el contenido respectivo en inhibidor a un valor que corresponde a su solubilidad en este producto hacia 20 a 30°, a fin de que no se perjudique la posterior destilación. El inhibidor así recuperado por filtración puede utilizarse de nuevo en el procedimiento.

10. Los ejemplos que siguen ilustran diferentes realizaciones del procedimiento según el invento y permiten comparar la utilización de los inhibidores aminados según el invento con un inhibidor muy clásico no aminado: hidroquinona.

Ejemplo 1

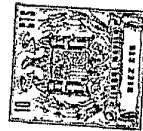
15. Prueba A - Se opera con utilización de hidroquinona como inhibidor de polimerización, por tanto de forma no de acuerdo con el presente invento.

Utilizando un aparato como el representado en el plano y descrito anteriormente, se carga el recipiente 1 con los productos siguientes:

20.	Metacrilato de metilo	300 g (3 moles)
	Octanol normal	260 g (2 moles)
	Isopropilato de titanio	1 g (0,13%)
	Hidroquinona	3 g (0,39%)
	Hexano	200 g

25. En este ejemplo, como en los siguientes, se utiliza isopropilato de titanio puro, que dá un porcentaje de 28% de TiO_2 .

30. Se lleva la mezcla anterior a ebullición, a presión atmosférica. Su temperatura permanece entre 95 y 110° a lo largo de casi toda la duración de la reacción; sin embargo, hacia el fin de la reacción, hay que agregar un poco de he-



xano para mantener la temperatura en estos límites.

El porcentaje de transformación del octanol varía en el tiempo de la manera siguiente:

- 5. Al cabo de 4 horas: 92%
- Al cabo de 5 horas: 93%
- Al cabo de 6 horas: 93,5%
- Al cabo de 7 horas: 94,5%

10. Es al cabo de 7 horas cuando se detiene la operación, cargándose el recipiente de reacción de depósitos sólidos (polímeros).

15. Se eliminan por destilación el hexano y el metacrilato de metilo no transformado, y luego se rectifica el resto del líquido reaccional a una presión absoluta de un torr. Se obtiene así metacrilato de n-octilo de una pureza de 96,55%, que contiene una proporción relativamente alta de octanol no transformado, así como un poco de metacrilato de metilo y sub-productos "pesados", es decir, de alto punto de ebullición. El análisis de este producto da los resultados siguientes:

- 20. Metacrilato de octilo 96,55% en peso
- Octanol 3,05% en peso
- Otras impurezas 0,4% en peso

25. La rectificación que ha conducido a la obtención de este producto permite constatar que se forma en el curso de la reacción más de un 65% de sub-productos pesados con relación a la cantidad de metacrilato de octilo obtenido.

Prueba B - Se opera con un inhibidor aminado conforme al presente invento.

30. La operación se ejecuta como en la Prueba A pero con reemplazamiento de la hidroquinona por un peso igual de

414834



dinaftil-fenileno-diamina (que se encuentra en el comercio bajo el nombre de Monox Cl).

5. En 4 horas, a una temperatura comprendida entre 105 y 110°, el grado de transformación del octanol alcanza un 99,8%.

La mezcla obtenida es de color pardo. Al enfriarse, se produce una precipitación de dinaftil-fenileno-diamina, que es necesario separar por filtración.

10. El análisis de n-octilo obtenido por rectificación bajo presión absoluta de un torr dá los resultados siguientes:

Metacrilato de octilo	99,45% en peso
Octanol	0,25% en peso
Otras impurezas	0,3% en peso

15. La rectificación permite constatar que se forma en el curso de la reacción 2,5% de sub-productos pesados con relación a la cantidad de metacrilato de octilo obtenido.

Ejemplo 2

20. Se opera sensiblemente como en la Prueba B del ejemplo 1, pero en lugar de octanol se utiliza una fracción destilatoria de alcoholes normales en C₁₂ (aproximadamente 75% en peso) y C₁₄ (aproximadamente 25% en peso), habiendo sido previamente deshidratada esta fracción.

25. Se carga la vasija 1 con los productos siguientes:

Metacrilato de metilo	373 g (3,75 moles)
Fracción de alcoholes en C ₁₂ -C ₁₄	600 g (3,06 moles)
Isopropilato de titanio	3 g (0,24%)
Dinaftil-fenileno-diamina	3 g (0,24%)
30. Hexano	264 g

414834



En 3 horas, a una temperatura comprendida entre 100 y 110°, el grado de transformación de los alcoholes alcanza un 99%.

5. Como en la prueba B del ejemplo 1, al enfriarse se produce en la mezcla final una precipitación de dinaftil-fenileno-diamina, que debe separarse por filtración.

10. El análisis de la mezcla de metacrilatos de alcoholes en C₁₂-C₁₄ obtenido por rectificación al vacío muestra que su pureza es de 99,5% y que contiene 0,25% en peso de alcoholes (por lo tanto, resultados muy próximos a los del ejemplo 1, prueba B).

Esta rectificación muestra que la formación de subproductos pesados ha sido de 2,5% con relación a la cantidad de metacrilatos de alcoholes en C₁₂-C₁₄ obtenida.

15. Ejemplo 3

Se opera con insuflación de aire, en el aparato utilizado en los ejemplos anteriores y con la misma mezcla de alcoholes que para el ejemplo 2 pero no deshidratada previamente.

20. Se carga el recipiente 1 con los productos siguientes:

Fracción de alcoholes en C ₁₂ -C ₁₄	70 g (3,78 moles)
Dinaftil-fenileno-diamina	1,45 g
Hexano	175 g

25. Se deshidrata esta mezcla calentándola de tal manera que el agua contenida en la fracción de alcoholes sea arrastrada azeotrópicamente por el hexano. Tras la condensación de los vapores del heteroazeotropo, se hace decantar en el decantador 19, se extrae el agua por el tubo 20 y se envía de nuevo el hexano a la vasija por el tubo 21 a través de la columna

30.

414834



12 y el tubo 14.

La mezcla, una vez deshidratada, se enfría a 35° y se insufla aire por el tubo 10 y el órgano de división de gas ii, a razón de 0,192 litros en 20 minutos.

5. Se agrega entonces a la mezcla el catalizador (5,2 g de isopropilato de titanio), y después de 442 g de metacrilato de metilo (o sea 4,42 moles) que contiene 0,02% de agua. Se observará que, como este metacrilato es ligeramente hidratado, sería lógico introducirlo no directamente en el recipiente 1 por el tubo 9, sino en la columna 12 por el tubo 24. Pero, en realidad, como su grado de hidratación es demasiado escaso para ser perjudicial en la práctica, se puede introducir a voluntad ya sea por un o por el otro tubo.

10. La reacción dura 3 horas, en el curso de las cuales se mantiene la temperatura operatoria entre 105 y 110° mientras se insufla constantemente aire, siendo el volumen total así insuflado de 0,192 lt.

15. La mezcla de reacción final enfriada a 20° tiene una viscosidad de 2,5 centistokes, y no se produce ningún precipitado de inhibidor de polimerización.

20. El grado de transformación de los alcoholes al fin de la reacción es de 99,5%. El análisis de la mezcla de metacrilatos de alcoholes en C₁₂-C₁₄ obtenido por rectificación al vacío da los mismos resultados que en el ejemplo 2. Esta rectificación muestra una formación de sub-productos pesados de 1,8% con relación a la cantidad de metacrilatos de alcoholes en C₁₂-C₁₄ obtenidos.

25. Ejemplo 4

30. Se opera como en el ejemplo 3 pero sin insuflación de aire durante la reacción.

414834



Dinaftil-fenileno-diamina 2,65 g
Hexano 168 g

5. Tras deshidratación de esta mezcla como en el ejemplo 3, se agrega el catalizador (10,5 g de isopropilato de titanio), y después 810 g de metacrilato de metilo (o sea 8,1 moles).

10. La reacción dura 2 h 1/2 entre 105 y 110°, siendo el volumen total de aire insuflado durante este tiempo de 0,7 lt. La mezcla de reacción final enfría a 20° a una viscosidad de un centistoke y no se produce ningún precipitado de inhibidor de polimerización.

15. El grado de transformación del butanol al fin de la reacción es de 99,5%. El análisis del metacrilato de n-butilo obtenido por rectificación al vacío dá los mismos resultados que en los ejemplos 2 a 5. Esta rectificación muestra una formación de sub-productos pesados de 1,8% con relación a la cantidad de metacrilato de butilo obtenida.

Ejemplo 7

20. Se opera sensiblemente como en el ejemplo 3, pero en lugar de una mezcla de alcoholes en C₁₂ y C₁₄ se utiliza una fracción destilatoria de alcoholes normales en C₁₆ (aproximadamente 30% en peso) y C₁₈ (aproximadamente 70% en peso) no deshidratada previamente.

25. Se carga en primer lugar el recipiente 1 con los productos siguientes:

Fracción de alcoholes en C₁₆-C₁₈ 795 g (3,1 moles)
Finaftil-fenileno-diamina 1,15 g
Hexano 218 g

30. Tras deshidratación de esta mezcla, se agrega el catalizador (3,9 % de isopropilato de titanio), y después 356 g



de metacrilato de metilo (o sea 3,56 moles).

5. La reacción dura 3 horas a aproximadamente 105°, siendo el volumen total de aire insuflado durante este tiempo de 0,3 lt. La mezcla reaccional final enfriada a 20° posee una viscosidad de 5,5 censtokes y no se produce ningún precipitado de inhibidor de polimerización.

10. El grado de transformación de los alcoholes al fin de la reacción es de 99%. El análisis de la mezcla de metacrilatos de alcoholes en C₁₆-C₁₈ obtenida por rectificación al vacío dá los mismos resultados que en los ejemplos 2 a 6. Esta rectificación muestra una formación de sub-productos pesados de 1,4% con relación a la cantidad de metacrilatos de alcoholes en C₁₆-C₁₈ obtenida.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el
20. invento corresponde a una Solicitud de Patente, presentada en Francia, con fecha 17 de Mayo de 1.972, bajo el número 72 18382; acogiéndose por lo tanto a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor, siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se
25. solicita Patente de Invención por 20 años en España, sobre: PROCEDIMIENTO DE TRANSESTERIFICACION DE ESTERES INSATURADOS; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1.- Procedimiento de transesterificación de ésteres insaturados, por medio de un alcohol o de una mezcla de alcoholes, en particular de un éster de alcohol de más bajo punto

414834



- de ebullición que el o los primeros, comprendiendo este éster un enlace múltiple, más particularmente un enlace olefínico, en uno de sus radicales constitutivos, caracterizado porque la transesterificación se realiza en presencia simultánea de un
5. catalizador, constituido más particularmente por un alcoholato metálico, y un inhibidor de polimerización constituido por un compuesto aminado que comprende al menos un núcleo bencénico y/o al menos un núcleo naftalénico en una molécula y que posee un punto de ebullición bastante elevado para que
10. pueda ser separado como producto de extremo, con relación al éster o a los ésteres formados, en el curso de las operaciones ulteriores de separación, por destilación, de los constituyentes de la mezcla de reacción.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el catalizador es isopropilato de titanio,
15. utilizado tal cual o en solución en el isopropanol.
- 3.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque el o los núcleos bencénicos contenidos en el compuesto aminado son radicales fenilos o fenilenos.
20. 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque el compuesto aminado es una amina, más particularmente parafenileno-diamina.
- 5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el o los núcleos naftalénicos contenidos en el compuesto aminado son radicales naftilos o naftilenos.
25. 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 3 y 5, caracterizado porque el compuesto aminado es una amina, más particularmente fenil-naftil-amina o dinaftil-fenileno-diamina.
30. na.

414834



5. 7.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque durante la operación de transesterificación se elimina, por destilación y extracción, el alcohol desplazado a medida que aparece en la mezcla de reacción.
10. 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque se impulsa el grado de transformación del o de los alcoholes transesterificantes en éster o ésteres hasta un valor comprendido entre 98 y 100%.
15. 9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque se opera con un medio reaccional deshidratado al máximo prácticamente posible antes de la adición del catalizador y de la puesta en marcha de la reacción de transesterificación, efectuándose esta deshidratación, más particularmente, en el propio aparato de transesterificación, por una destilación heteroazeotrópica clásica.
20. 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se insuflan cantidades moderadas de aire en la mezcla reaccional mientras dura toda la reacción.
25. 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque se utiliza una cantidad de inhibidor de polimerización inferior a la que corresponde al límite de solubilidad de este último en la mezcla de reacción enfriada, tras la reacción, a una temperatura de 20 a 30°.
30. 12.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque el éster sometido a la transesterificación es un metacrilato de baja masa molecular, más particularmente metacrilato de metilo, y que el o los alcoholes transesterificantes contienen de 3 a 22 átomos de carbono

ll

414834



en su molécula.

5. 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque se utiliza un exceso molar de 10 a 50% de éster susceptible de transesterificación con relación al alcohol o a la mezcla de alcoholes transesterificantes.
- 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque se opera a la presión atmosférica.
10. 15.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, caracterizado porque se opera a una temperatura de 95 a 110°.
15. 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se regula la temperatura al valor deseado agregando un tercer cuerpo de punto de ebullición conveniente al medio reaccional, siendo este tercer cuerpo más particularmente hexano.
20. 17.- Procedimiento según la reivindicación 16, con utilización de hexano, caracterizado porque se arrastra fuera del medio de reacción el metanol liberado por la reacción de transesterificación, por destilación heteroazeotrópica con hexano.
25. 18.- Procedimiento según la reivindicación 17, caracterizado porque la temperatura de enfriamiento del destilado de cabeza constituido por el heteroazeotropo hexano-metanol es de 10 a 20°.
30. 19.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 18, caracterizado porque la cantidad de catalizador es de 0,1 a 0,6% en peso con relación al conjunto del medio de reacción.
- 20.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, caracterizado porque la cantidad de inhi-

414834



bidor de polimerización es de 0,05 a 0,5% en peso con relación al conjunto del medio de reacción.

5. 21.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 20, caracterizado porque se insufla en el medio reaccional, durante toda la duración de la reacción, un volumen de aire de 0,1 a 0,5 m³ por ton. de éster metacrílico o de mezcla de ésteres metacrílicos a producir.

10. 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, caracterizado porque la duración de la reacción es de 2 h 1/2 a 4 h.

23.- Procedimiento de transesterificación de ésteres insaturados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente Memoria.

15. Esta Memoria consta de 20 hojas escritas a máquina por una sola cara. 17 MAYO 1973

Madrid,

RHONE-PROGIL.-

J. GOMEZ ACEBO Y MUÑOZ
P. P. Fumador L. Costa Faroleros

k