

MINISTERIO DE INDUSTRIA
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

19 ES

21

21

22

NUMERO
460.660
FECHA DE PRESENTACION
12-7-1977

20 AI

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES: 31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
76/07719	13-7-76	Holanda

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C07C	

64 TITULO DE LA INVENCION

"UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER ETILENICAMENTE INSATURADO"

71 SOLICITANTE (S)

AKZO NV (ACO 1706)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

IJssellaan 82, Arnhem, Holanda

72 INVENTOR (ES)

Abraham van NEERBOS

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P-66.217)

1 La invención se refiere a un procedimiento para
la preparación de un éster etilénicamente insaturado, com-
prendiendo dicho procedimiento hacer reaccionar ácido acrí-
lico y/o ácido metacrílico con un compuesto hidroxilado --
5 que tiene al menos un grupo hidroxilo primario en presencia
de un catalizador de esterificación ácido y un disolvente
orgánico inmiscible con el agua.

 Un procedimiento del tipo indicado arriba se co-
noce desde hace mucho tiempo. El problema existente con
10 dicho procedimiento, sin embargo, es que el catalizador de
esterificación ácido no sólo acelera la reacción de esteri-
ficación, sino también la formación de éteres a partir del
alcohol de partida o de un éster del mismo con ácido acrí-
lico y/o ácido metacrílico, conteniendo dicho éster toda-
15 vía al menos un grupo hidroxilo. La reacción de esterifica-
ción desempeñará un papel particularmente al final de la --
reacción de esterificación, esto es, durante la separación
del ácido acrílico y/o ácido metacrílico residuales, áci-
do(s) que generalmente se ha(n) añadido en exceso.

20 La separación del ácido acrílico y/o ácido meta-
acrílico (a los que se hará referencia de ahora en adelante
como ácido (met)acrílico) se realiza como regla general por
destilación a una temperatura que está comprendida general-
mente dentro del intervalo de 70° a 160°C, y preferiblemen-
25 te de 85° a 140°C, llevándose a cabo usualmente la destila-
ción a presión reducida, por ejemplo con ayuda de un evapo-
rador de tipo película. La reacción de esterificación en
las condiciones arriba indicadas va acompañada por la for-
mación de subproductos que son difíciles de aislar del pro-
30 ducto final, el cual además, no tiene una composición cons-

1 - tante.

5 Se consideró que el problema anterior podría resolverse por adición al éster (met)acrílico de cal apagada ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) y una pequeña cantidad de un líquido ionizante tal como agua, después de lo cual las sales de calcio insolubles resultantes se pueden separar por filtración (véase la Memoria Descriptiva de la Patente de los EE.UU. --- 3.717.672). La firma solicitante ha encontrado, sin embargo, que de este modo se forma muy a menudo un precipitado
10 gelatinoso y difícilmente filtrable.

15 La presente invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento que ya no presenta los inconvenientes arriba mencionados y hace que sea posible obtener un producto poco viscoso que tiene un índice de acidez bajo y un color claro. Otra ventaja es que generalmente no se requiere etapa de filtración alguna, por lo que el procedimiento dará rendimientos más altos, siendo más atractivo por razones ambientales y técnicamente más factible.

20 El procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por el hecho de que a la conclusión de la reacción de esterificación se añade un compuesto de litio a la mezcla de esterificación, la cual se somete subsiguientemente a destilación.

25 La reacción de esterificación se lleva a cabo con el uso de ácido (met)acrílico, el cual puede mezclarse si se desea con otros ácidos, por ejemplo otros ácidos carboxílicos (in)saturados mono- o polivalentes. Se prefiere que se haga uso de ácido acrílico.

30 Compuestos hidroxilados adecuados son, por ejemplo, poliéteres, resinas alquídicas y poliésteres saturados

1 o insaturados y preferiblemente alcoholes que tienen 1 a
24 átomos de carbono. Como ejemplos de alcoholes adecua-
dos se pueden mencionar alcoholes mono- o polivalentes --
(ar)alifáticos o cicloalifáticos tales como metanol, eta-
5 nol, propanol, n-butanol, isobutanol, hexanol, 2-etil-he-
xanol, decanol, alcohol estearílico, alcohol alílico, al-
cohol 2-bromoalílico, alcohol bencílico, ciclohexanol, --
etilenglicol, neopentilglicol, 1,4-dimetilol-ciclohexano,
hexanodiol, 2-etil-2-n-butyl-propano-1,3-diol, glicerina,
10 trimetilol-etano, trimetilol-propano, pentaeritrita y com-
puestos tales como dietilenglicol, trimetilenglicol, tri-
etilenglicol, polietilenglicol y 1,1'-isopropiliden-bis(p-
fenilenoxi)-di-2-etanol. Pueden utilizarse también mez-
clas de los compuestos arriba indicados.

15 Los componentes de la reacción se pueden utili-
zar en proporciones molares iguales, pero pueden emplearse
también otras proporciones. Cuando se hace uso de ácido
(met)acrílico y un exceso de un compuesto hidroxilado po-
livalente, se forma un hidroxiléster. Generalmente, un ex-
20 ceso de compuesto hidroxilado o de ácido contribuirá, por
supuesto, a que el equilibrio de la esterificación se des-
place hacia el lado del éster.

Si se desea, el compuesto hidroxilado y/o el áci-
do carboxílico pueden emplearse como solución acuosa; tal
25 uso, sin embargo, generalmente no presenta ventaja alguna.
Las cantidades requeridas de ácido carboxílico y compuesto
hidroxilado pueden introducirse en el recipiente de reac-
ción antes de la reacción de esterificación o pueden aña-
dirse enteramente o en parte durante dicha reacción.

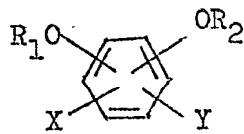
30 La reacción de esterificación se lleva a cabo en

1 presencia de un disolvente orgánico inmisible con el agua,
el cual tiene usualmente un punto de ebullición comprendi-
do entre -10° y $+200^{\circ}\text{C}$, y preferiblemente entre $+50^{\circ}$ y --
 $+150^{\circ}\text{C}$. Disolventes adecuados son los hidrocarburos ali-
5 fáticos o cicloalifáticos, por ejemplo: pentano, hexano,
heptano y trementina mineral (white spirit); hidrocarburos
aromáticos, por ejemplo, benceno, clorobenceno, tolueno o
xileno. Pueden utilizarse también mezclas de los compues-
tos arriba indicados. Se prefiere que se haga uso de hep-
10 tano, trementina mineral (80° - 100°C) o tolueno. El disol-
vente orgánico se emplea usualmente en cantidades de 1-50%
en peso y preferiblemente de 2-25% en peso, calculadas so-
bre el peso de los componentes de la reacción a esterifi-
car. Pueden utilizarse también cantidades mayores, pero
15 generalmente ello no presenta ventaja alguna.

Como catalizador de esterificación ácido puede
emplearse cualquier catalizador de esterificación ácido ade-
cuado o usual. Como ejemplos de catalizadores adecuados
se pueden mencionar ácidos inorgánicos tales como ácido --
20 clorhídrico, ácido sulfúrico o ácido fosfórico; y ácidos
sulfónicos tales como ácido metanosulfónico, ácido para-to-
luensulfónico y ácido bencenosulfónico. Si se desea, pue-
de hacerse uso de un cambiador de catión de ácido sulfóni-
co. El catalizador se emplea generalmente en cantidades
25 de 0,001 a 0,1 equivalentes por cada equivalente de hidro-
xilo a esterificar.

Además, generalmente se atiende a que la mezcla
de esterificación contenga un compuesto que contrarreste la
polimerización del ácido (met)acrílico o de un éster hidro-
30 xi-(met)acrílico (al que de aquí en adelante se hará refe-

1 - rencia como inhibidor). Un inhibidor adecuado es general-
 mente una quinona o una hidroquinona o un éter alcohílico
 de la misma, por ejemplo o-benzoquinona, p-benzoquinona,
 naftoquinona, hidroquinona, 2,5-di-terc.butil-hidroquino-
 5 na, p-terc.butil-catecol, toluhidroquinona y el éter mono-
 metílico de la hidroquinona, o compuestos tales como feno-
 tiazina y cobre. Son también aplicables mezclas o comple-
 jos de los compuestos arriba mencionados. Se prefiere que
 como inhibidor se utilice un compuesto que tenga la fórmula
 10 la general:



15 donde R_1 y R_2 pueden ser iguales o diferentes y represen-
 tan un átomo de hidrógeno o un grupo alcohilo que tiene
 1-4 átomos de carbono y donde los grupos OR_1 y OR_2 están
 en posición orto o para uno con relación al otro, y X e Y
 pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de
 20 hidrógeno, un átomo de cloro o un átomo de bromo o un gru-
 po alcohilo que tenga 1-4 átomos de carbono. Más particu-
 larmente, puede hacerse uso de hidroquinona. El inhibidor
 se emplea generalmente en cantidades que van desde 10 ppm
 (partes por millón) a 3%, y preferiblemente en una canti-
 dad comprendida dentro del intervalo de 200-5000 ppm, cal-
 25 culado sobre los componentes de la reacción a esterificar.
 Si se desea, el procedimiento de acuerdo con la invención
 puede comprender opcionalmente la etapa de hacer pasar un
 gas que contiene oxígeno a través de la mezcla de reacción.
 Como ejemplos de gases adecuados pueden mencionarse aire,
 30 el cual se utiliza preferiblemente, oxígeno per se, mez-

1 - clas aire-dióxido de carbono o mezclas aire-nitrógeno. En
general, el oxígeno (expresado como oxígeno puro) se pue-
de hacer pasar a la mezcla de reacción, a un caudal hora-
rio de 0,5-100 litros normales, y preferiblemente 5-25 li-
5 tros normales, por cada 100 litros de mezcla de reacción.
Pueden emplearse también cantidades de oxígeno que excedan
de 100 litros normales por hora y por cada 100 litros de
mezcla de reacción, pero no son siempre deseables.

La reacción de esterificación se lleva a cabo
10 usualmente a temperaturas comprendidas entre 0º y 200ºC, y
preferiblemente entre 50º y 150ºC. El tiempo de reacción
es generalmente 1-25 horas, y preferiblemente 4-15 horas.
La presión utilizada en la reacción no es crítica. La pre-
sión será generalmente la atmosférica o inferior a la at-
15 mosférica, pero pueden emplearse también presiones más al-
tas. La reacción se puede llevar a cabo en una operación
continua, semi-continua o, si se desea, en una operación
discontinua. La mezcla de reacción puede, si se requiere,
contener aditivos apropiados tales como coadyuvantes de
20 filtración.

El procedimiento de acuerdo con la invención se
realiza de tal modo que la conclusión de la reacción de es-
terificación se logra por la adición de una sal de litio
a la mezcla de esterificación para inactivar el cataliza-
25 dor de esterificación ácido. Usualmente se añade una can-
tidad aproximadamente estequiométrica o un exceso de com-
puesto de litio, por ejemplo un exceso de 0,1 a 50% en pe-
so, pero preferiblemente 15 a 25% en peso de la cantidad
estequiométrica. Si se añade menos de la cantidad este-
30 quiométrica, no se obtendrán generalmente las ventajas de

1 la invención en el grado deseado. El uso de cantidades mayores que las arriba mencionadas no presentará como regla general ventaja alguna.

5 Como ejemplos de compuestos de litio adecuados se pueden mencionar: óxido de litio y/o hidróxido de litio; haluros de litio tales como cloruro de litio, bromuro de litio y yoduro de litio; sales de litio de ácidos que tengan un pK mayor que el del catalizador de esterificación, por ejemplo metasilicato de litio, metaborato de
10 litio, tetraborato de litio, pentaborato de litio, ortosilicato de litio, sulfuro de litio, hidrosulfuro de litio, nitrito de litio, carbonato de litio, bicarbonato de litio, formiato de litio, acetato de litio, benzoato de litio, lactato de litio, citrato de litio, laurato de litio, tartrato de litio, (met)acrilato de litio, salicilato de
15 litio y acetilsalicilato de litio. Si se desea, los compuestos de litio pueden contener agua de cristalización. Pueden utilizarse también mezclas de compuestos de litio y/o sales de litio. Se prefiere que se empleen hidróxido de
20 litio, cloruro de litio, carbonato de litio y/o acetato de litio. Simultáneamente con o después de la adición del o de (los) compuesto(s) de litio, se elimina por destilación el exceso residual de ácido (met)acrílico, lo cual se realiza preferiblemente a presión reducida. La destilación a
25 vacío tiene lugar generalmente a una temperatura comprendida entre 70^o y 160^oC y a una presión absoluta de 0,1 mm a 100 mm de Hg. El ácido (met)acrílico así obtenido es perfectamente adecuado para volver a ser utilizado en la reacción de esterificación. La separación del ácido (met)-
30 acrílico se continúa generalmente hasta que el índice de

1 - acidez del éster (met)acrílico obtenido esté comprendido
entre 3 y 25, y preferiblemente entre 6 y 10. Será evi-
dente que la separación del exceso de ácido (met)acrílico
va precedida por la separación de la mezcla de esterifica-
5 ción, de los constituyentes más volátiles de la mezcla de
esterificación, tales como el disolvente orgánico inmisci-
ble con el agua.

Después de la destilación, es posible todavía
que el ácido (met)acrílico residual se separe de algún --
10 otro modo, por ejemplo por lavado con una solución acuosa
alcalina tal como una solución de hidróxido de sodio, pe-
ro preferiblemente por adición de óxido de calcio sólido.
En el último caso, se formará un precipitado que se puede
separar muy fácilmente por filtración del éster (met)acrí-
15 lico. Cualquier sal de litio insoluble remanente se sepa-
rará entonces también por filtración. Los ésteres insatu-
rados resultantes, los cuales pueden mezclarse con otros
compuestos etilénicamente insaturados, pueden utilizarse
para todas las clases de aplicaciones, por ejemplo para --
20 aglutinantes curables por radiación para tintas de impre-
nta, composiciones de revestimiento, colas y caucho, así co-
mo en la industria del papel y en la industria textil. Los
ésteres pueden curarse por ejemplo, mediante utilización
de iniciadores de tipo radical, tales como peróxidos, y ba-
25 jo la influencia del calor o de radiación ionizante, tal
como radiación ultravioleta y electrones acelerados.

Ejemplos 1-38

En un reactor provisto de agitador, columna de
destilación y tubo de entrada de gas, se preparó una mez-
30 cla constituida por 10 moles del ácido carboxílico mencio-

1 - nado en la Tabla 1, un compuesto hidroxilado de la compo-
sición y en la cantidad dada en la Tabla 1, 0,04 moles
de ácido para-toluensulfónico, 150 ml de trementina mine-
5 sobre las cantidades sumadas en peso de ácido carboxílico
y compuesto hidroxilado). Después de ello, la mezcla de
reacción se calentó a su punto de ebullición, a cuya tem-
peratura se mantuvo durante 5-15 horas. El agua formada
10 durante la reacción se separó azeotrópicamente. Por cada
100 litros de mezcla de reacción, se introdujeron en la
mezcla 50 litros normales de aire continuamente durante
la reacción. Después que se hubo alcanzado el grado de-
seado de conversión, se añadió a la mezcla de esterifica-
15 ción un compuesto de litio de la composición y en la can-
tidad dada en la Tabla 1. Subsiguientemente, se separó
por destilación el ácido (met)acrílico a una temperatura
de 130°C y a una presión absoluta de 10 mm de Hg. El pro-
ducto final que quedó después de la destilación tenía un
índice de acidez comprendido en el intervalo de 5 a 10.

20

25

30

TABLA 1

Ejemplo	Compuesto Hidroxilado		Acido Carboxílico	Ester formado esencialmente	Compuesto de Litio	
	Composición	Cantidad (moles)			Composición	Cantidad (gramos)
1	hexano-1,6-diol	4,6	ácido acrílico	diacrilato	óxido de litio	0,72
2	trimetilol-propano	4,2	el mismo	diacrilato	carbonato de litio	1,78
3	el mismo	2,8	el mismo	triacrilato	acetato de litio	3,17
4	el mismo	3,0	ácido metacrílico	trimetacrilato	hidróxido de litio	1,15
5	pentaeritrita	2,8	ácido acrílico	triacrilato	cloruro de litio	2,02
6	el mismo	2,1	el mismo	tetracrilato	bromuro de litio	4,18
7	el mismo	3,0	ácido metacrílico	trimetacrilato	yoduro de litio	6,43
8	monoetilenglicol	4,6	ácido acrílico	diacrilato	benzoato de litio	6,14
9	diatilenglicol	4,3	el mismo	diacrilato	acetato de litio	4,61
10	1,1'-isopropiliden-bis (p-fenilen-oxi)-di-2-etanol	4,3	el mismo	diacrilato	citrato de litio	4,51
11	el mismo	4,5	ácido metacrílico	dimetacrilato	carbonato de litio	1,78
12	glicerina	4,1	ácido acrílico	diacrilato	hidróxido de litio	1,15
13	ciclohexanol	9,1	el mismo	monoacrilato	benzoato de litio	6,14

TABLA 1 (continuación)

Ejemplo	Compuesto Hidroxilado		Acido Carboxílico	Ester formado esencialmente	Compuesto de Litio	
	Composición	Cantidad (moles)			Composición	Cantidad (gramos)
14	2-etil-2-n-butil-propano-1,3-diol	4,6	el mismo	diacrilato	acetato de litio	3,17
15	neopentilglicol	4,3	ácido metacrílico	dimetacrilato	citrato de litio	4,51
16	polietilenglicol (200)	5,0	el mismo	el mismo	bicarbonato de litio	3,26
17	el mismo	4,8	ácido acrílico	diacrilato	formiato de litio	2,50
18	alquídica I	5,3	el mismo	monoacrilato	metaborato de litio. $8H_2O$	9,00
19	alquídica I	5,5	ácido metacrílico	monometacrilato	metasilicato de litio	2,16
20	alquídica II	5,5	ácido metacrílico	monometacrilato	cloruro de litio monohidratado	2,88
21	alquídica III	5,3	ácido acrílico	monoacrilato	acrilato de litio	3,74
22	alquídica IV	5,3	el mismo	el mismo	laurato de litio	9,89
23	alquídica V	5,3	el mismo	el mismo	tartrato de litio	4,32
24	pentaeritrita	2,8	ácido acrílico	triacrilato	metaborato de litio	2,40
25	el mismo	2,1	el mismo	tetraacrilato	pentaborato de litio. $8H_2O$	12,53
26	hexano-1,6-diol	4,6	el mismo	diacrilato	tetraborato de litio	4,06

TABLA 1 (continuación)

Ejemplo	Compuesto Hidroxilado		Acido Carboxílico	Ester formado esencialmente	Compuesto de Litio	
	Composición	Cantidad (moles)			Composición	Cantidad (gramos)
27	trimetilol-propano	4,2	el mismo	el mismo	ortosilicato de litio	1,44
28	monocetilenglicol	4,6	el mismo	el mismo	sulfuro de litio	1,10
29	dietylenglicol	4,3	el mismo	el mismo	hidrosulfuro de litio	1,92
30	1,1'-isopropilidenebis-(p-fenilen-oxi)-di-2-etanol	4,3	el mismo	el mismo	nitrito de litio.LH ₂ O	3,41
31	el mismo	4,5	ácido metacrílico	dimetacrilato	bromuro de litio.2H ₂ O	5,86
32	glicerina	4,1	ácido acrílico	diacrilato	yoduro de litio.3H ₂ O	9,02
33	ciclohexanol	9,1	el mismo	monoacrilato	formiato de litio.LH ₂ O	3,36
34	neopentilglicol	4,3	ácido metacrílico	dimetacrilato	metacrilato de litio	4,42
35	polietilenglicol (200)	5,0	el mismo	el mismo	salicilato de litio	6,91
36	el mismo	4,8	ácido acrílico	diacrilato	acetilsalicilato de litio	8,93
37	alquídica I	5,3	el mismo	monoacrilato	d,l-tartrato de litio-potasio	10,18
38	alquídica I	5,5	ácido metacrílico	monometacrilato	hidróxido de litio.LH ₂ O	2,02

1 — Todas las resinas alquídicas I-V mencionadas se
forman a partir de 0,40 moles de ácido ftálico, y la re-
sina alquídica I se forma además a partir de 0,37 moles
de glicerina, 0,37 moles de etilenglicol y 0,19 moles de
5 ácido láurico; la resina alquídica II, a partir de 0,48
moles de glicerina y 0,19 moles de ácido láurico; la re-
sina alquídica III, a partir de 0,24 moles de pentaeritri-
ta, 0,24 moles de dietilenglicol y 0,19 moles de ácido pal-
mítico; la resina alquídica IV, a partir de 0,24 moles de
10 pentaeritrita, 0,24 moles de polietilenglicol (200) y 0,19
moles de ácido palmítico; y la resina alquídica V a par-
tir de 0,24 moles de pentaeritrita, 0,24 moles de neopen-
tilglicol y 0,19 moles de ácido láurico.

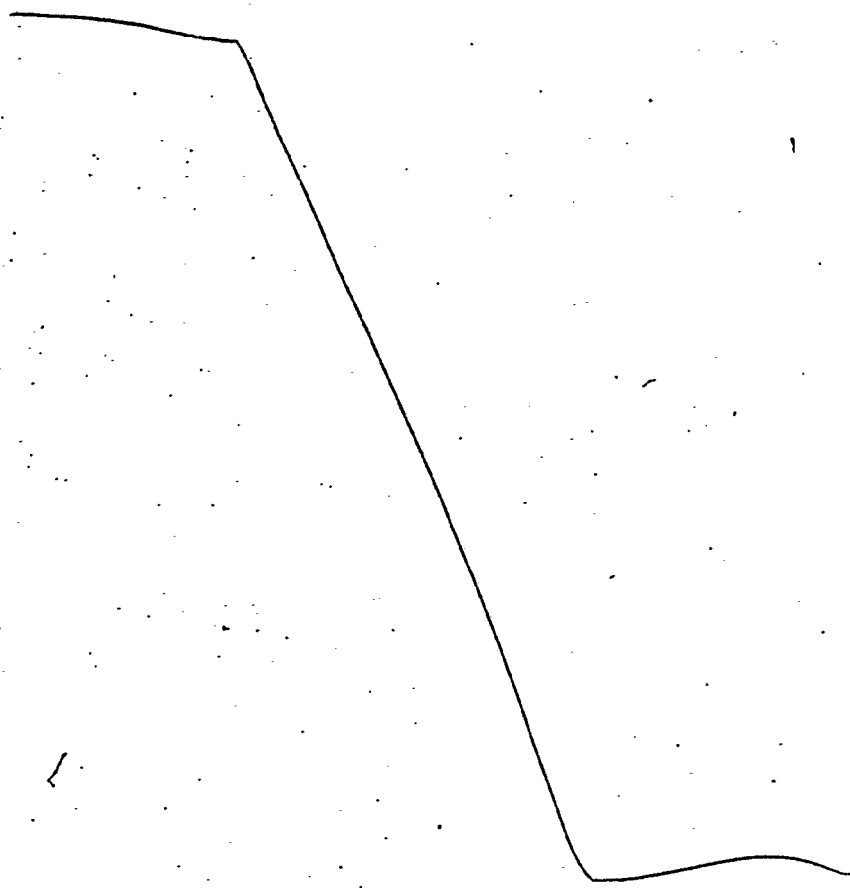
15

20

25

30

19077



REIVINDICACIONES

1

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para la preparación de un éster etilénicamente insaturado, que comprende hacer reaccionar ácido acrílico y/o ácido metacrílico con un compuesto hidroxilado que tiene al menos un grupo hidroxilo primario en presencia de un catalizador de esterificación ácido y un disolvente orgánico inmiscible con el agua, caracterizado porque a la conclusión de la reacción de esterificación se añade un compuesto de litio a la mezcla de
15 esterificación, la cual se somete subsiguientemente a destilación.

20 2ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto(s) de litio se utiliza(n) óxido de litio y/o hidróxido de litio.

3ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto de litio se utiliza un haluro de litio.

25 4ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3ª, caracterizado porque se utiliza cloruro de litio.

30 5ª.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque como compuesto de litio se utiliza una sal de litio de un ácido que tiene un pK mayor que el del catalizador de esterificación.

1

6a.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5a, caracterizado porque como compuesto de litio se utiliza carbonato de litio o acetato de litio.

5

7a.- "UN PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE UN ESTER ETILENICAMENTE INSATURADO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

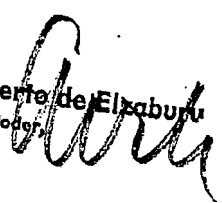
Esta Memoria consta de quince hojas escritas a máquina por una sola cara.

10

Madrid, 26. JUL 1977

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poderes



15

20

25

30

