



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 308 572**

51 Int. Cl.:  
**C07C 57/075** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05809097 .8**

96 Fecha de presentación : **18.10.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1805128**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.07.2007**

54 Título: **Procedimiento mejorado de fabricación de anhídrido (met)acrílico.**

30 Prioridad: **26.10.2004 FR 04 11396**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2008**

73 Titular/es: **ARKEMA FRANCE**  
**420, rue d'Estienne d'Orves**  
**92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es: **Paul, Jean-Michel**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 308 572 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).

# ES 2 308 572 T3

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento mejorado de fabricación de anhídrido (met)acrílico.

5 La presente invención se refiere a un método mejorado de fabricación de anhídrido (met)acrílico por transanhidri-  
ficación entre el ácido (met)acrílico y el anhídrido acético.

Por anhídrido (met)acrílico que se designará en lo que sigue por A (M) A<sub>2</sub>O, se entienden el anhídrido metacrílico  
AMA<sub>2</sub>O o el anhídrido de acrílico AA<sub>2</sub>O.

10 La síntesis del anhídrido (met)acrílico por transanhidri-  
ficación entre el ácido (met)acrílico y el anhídrido acético  
ha sido objeto de numerosas patentes. Se puede citar más concretamente la solicitud FR 2.592.040 que describe tal  
método en ausencia de catalizador y en presencia de un inhibidor de polimerización. La aplicación de este método  
tropieza sin embargo con problemas de polimerización, una de las principales dificultades que reside en la escogencia  
15 de los inhibidores de polimerización. Es en efecto muy conocido que uno de los puntos delicados de la fabricación y/o  
la purificación de monómeros (met)acrílicos procede del hecho de que estos compuestos son inestables y tienden a  
evolucionar fácilmente hacia la formación de polímeros. Esta evolución, causada por una reacción por radicales debida  
al efecto de la temperatura, es especialmente favorecida en las etapas de síntesis y purificación de estos monómeros,  
por ejemplo en las etapas de destilación. Allí resulta la formación, en los equipamientos de las instalaciones, de  
20 depósitos de polímeros sólidos que terminan por causar taponados y hacen necesario un paro del taller con miras a la  
limpieza.

Los inhibidores de polimerización recomendadas en FR 2.592.040 para estabilizar el medio de reacción son la  
fenotiacina (PTZ), la hidroquinona (HQ), el azul de metileno, el sulfato de hierro, el acetato o el sulfato de cobre.

25 La solicitud de patente US 2002/0161260 referente a un método de fabricación de anhídridos de ácidos carboxílicos  
no saturados por transanhidri-  
ficación en presencia de un catalizador preconiza por su parte la utilización de inhibidores  
de polimerización como la hidroquinona (HQ), el éter metílico de hidroquinona (EMHQ), la fenotiacina (PTZ), el -  
dimetil 2,4 6-terbutil fenol (TOPANOL<sup>®</sup>A), el 2,6-diterbutil 4-metilfenol (TOPANOL<sup>®</sup>O o Baht), el IRGANOX<sup>®</sup>  
30 1010 (comercializado por CIBA AG Sociedad), el N, N'-difenil-p-fenilén diamina, o sus mezclas.

En la EP 1.273.565, el TOPANOL<sup>®</sup>A y el BHT, tomado solos o en mezcla se escogen para evitar el riesgo de  
polimerización en el reactor y la columna de destilación en la síntesis y la purificación del anhídrido (met)acrílico.

35 En la EP 1.319.650, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidina-N-oxil (HOTEMPO) se escoge para evitar el riesgo  
de polimerización en el reactor y la columna de destilación en la síntesis y la purificación del anhídrido (met)acrílico.

En estas condiciones de estabilización habituales, se observa a pesar de todo, en la síntesis de anhídrido  
(met)acrílico, la presencia de un fino depósito de polvo blanco que ensucia las paredes, el fondo, los contra-  
paletas  
40 y el árbol de agitación del reactor. Además, este polvo blanco satura los filtros colocados previamente en el recipiente  
de almacenamiento del producto bruto de reacción. Este problema de relleno obliga a limpiar regularmente los filtros,  
lo que no es fácil con productos tan lacrimógenos como el anhídrido metacrílico y sobre todo el anhídrido de acrílico.

Se conocen por otra parte inhibidores de polimerización eficaces para estabilizar los ácidos (met)acrílico. Se puede  
45 citar por ejemplo compuestos N-oxilo en asociación con un compuesto fenólico y la fenotiacina (EP 620.206), o  
en asociación con una sal de manganeso o una sal de cobre (EP 685.447) o incluso en asociación con un derivado  
fosfina o una sal de cobalto (EP 810.196). Según la solicitud GB 2.285.983, la polimerización durante la destilación  
de compuestos vinílicos se inhibe con la ayuda de un compuesto ditiocarbamato de cobre en presencia de un metal  
tal como el cromo, el manganeso, el titanio o el cobalto y en presencia de fenotiacina, hidroquinona, p-metoxifenol,  
50 cresol, fenol, tert-butil catecol, difenilamina o azul de metileno.

No se demuestra que estos distintos sistemas que presentan una eficacia frente a los ácidos (met)acrílico sean  
eficaces en presencia de anhídridos (met)acrílico.

55 En efecto, algunos de estos estabilizantes pueden ser esterificados por los anhídridos y por lo tanto, consumidos en  
el medio de reacción. Se puso de manifiesto que en estas condiciones pierden su eficacia. Es el caso, en particular, de  
los compuestos como la hidroquinona (HQ) o el éter metílico de hidroquinona (EMHQ).

La dificultad de la escogencia un inhibidor de polimerización resulta debido a que los anhídridos (met)acrílico y  
60 los ácidos (met)acrílico no son sensibles a las mismos inhibidores de polimerización.

En la reacción de transanhidri-  
ficación entre el ácido (met)acrílico y el anhídrido acético, el medio de reacción  
contiene las siguientes especies:

- 65 - ácido (met)acrílico  
- anhídrido acético

## ES 2 308 572 T3

- anhídrido (met)acrílico
- anhídrido mixto (met)acrílico/acético
- 5 - ácido acético

Es importante pues para garantizar una buena estabilización del medio de reacción, utilizar un inhibidor de polimerización o una mezcla de inhibidores de polimerización, capaz de estabilizar el conjunto de los monómeros polimerizables presentes en el medio, más concretamente a la vez los anhídridos (met)acrílico y mixtos, pero también los ácidos (met)acrílico.

La sociedad depositante ha entonces buscado un sistema de inhibidor(es) de polimerización capaz de estabilizar a la vez los anhídridos (met)acrílico y los ácidos (met)acrílico, para solucionar los problemas de atascamiento y relleno de los filtros en la fabricación de anhídrido (met)acrílico por transanhidricación.

La presente invención tiene pues por objeto un método mejorado de fabricación de anhídrido (met)acrílico por transanhidricación entre el ácido (met)acrílico y el anhídrido acético en presencia de aire y en presencia de al menos un inhibidor de polimerización, caracterizada porque el inhibidor de polimerización se escoge en el grupo constituido por (a) las sales metálicas del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico y sus mezclas con un derivado fenólico o la fenotiacina y sus derivados, y (b) los compuestos N-oxilo en mezcla con el 2,6-diterbutil 4-metil fenol tomado solo o en presencia de 2,4-dimetil 6-terbutil fenol.

Estos nuevos sistemas estabilizantes presentan de manera sorprendente un efecto notable y su utilización en presencia de aire permite suprimir el depósito que ensucia de polvo blanco como se describió anteriormente, no sólo en la fabricación del anhídrido (met)acrílico, sino también durante su purificación, su almacenamiento y su transporte.

La invención se refiere igualmente a la utilización de al menos un inhibidor de polimerización elegido en el grupo constituido por (a) las sales metálicas del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico y sus mezclas con un derivado fenólico o la fenotiacina y sus derivados, y (b) los compuestos N-oxilo en mezcla con el 2,6-diterbutil 4-metil fenol tomado solo o en presencia de 2,6-diterbutil 4-metil fenol y el 2,4-dimetil 6-terbutil fenol, para la fabricación, la purificación, el almacenamiento o el transporte del anhídrido (met)acrílico.

Las sales metálicas del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico se escogen preferiblemente entre los dialquili ditiocarbamatos de cobre en los cuales los grupos alquilo, idénticos o diferentes, lineales o ramificados tienen un número de átomos de carbono que van de 1 a 8. Se utilizarán más concretamente el dietilditiocarbamato de cobre o el dibutilditiocarbamato de cobre.

Los derivados fenólicos se escogen entre los derivados recargados, es decir, substituidos por radicales alquilo, idénticos o diferentes, lineales o ramificados, que tiene un número de átomos de carbono que va de 1 a 8. Utilizará preferiblemente el 2,6-diterbutil 4-metil fenol (BHT), el 2,4-dimetil 6-terbutil fenol (TOPANOL®A).

La fenotiacina y sus derivados como el azul de metileno pueden utilizarse en asociación con una sal metálica del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico.

A título de ilustración de compuestos N-oxilo utilizables según la invención, se pueden citar los derivados del 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (comúnmente llamado TEMPO), en particular, el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-hidroxi TEMPO), el 4-metoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-metoxi TEMPO), el 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-oxo TEMPO) o el 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (4-amino TEMPO).

Según la invención, los compuestos N-oxilo se utilizan en mezcla con el 2,6-diterbutil 4-metil fenol (BHT) tomado solo o en presencia de 2,4-dimetil 6-terbutil fenol (TOPANOL®A).

Según un método de realización particular de la invención, se utiliza una mezcla de 4-hidroxi TEMPO con el BHT o una mezcla de 4-hidroxi TEMPO con el BHT y el TOPANOL®A.

La cantidad de inhibidores de polimerización, tomados solo o en mezclas, aplicado en el reactor está comprendido entre 50 y 5000 ppm, más concretamente entre 300 y 4000 ppm y aún más concretamente entre 1000 y 3000 ppm con relación a la masa total de los reactivos utilizados.

La reacción puede aplicarse en un reactor coronado de una columna para destilar. Se efectúa entonces preferiblemente una doble estabilización, introduciendo al menos un inhibidor de polimerización en el reactor y al menos un inhibidor de polimerización en la columna de destilación. Así pues, se evita todo riesgo de polimerización en el reactor y en la columna. El inhibidor del reactor se introduce preferiblemente en la carga inicial de los reactivos. El inhibidor de la columna de destilación se introduce preferiblemente en la columna de destilación, en la cabeza de columna en el reflujo, a lo largo de la síntesis, en solución de concentración incluida entre 0,2 y un 6% en el ácido (met)acrílico, el anhídrido acético, el ácido acético o el anhídrido (met)acrílico, especialmente en solución al 5% en ácido acético. La producción de introducción del inhibidor en la columna se ajusta de tal modo que tenga de 2000 a 4000 ppm de inhibidor en el producto final del reactor.

## ES 2 308 572 T3

En general, el reactor es agitado y calentado por circulación de fluido termoportador en una doble envoltura o por recirculación a través de un intercambiador de calor exterior. La columna de destilación tiene preferiblemente una eficacia superior a 10 platos teóricos. El relleno de la columna puede ser un relleno clásico, a granel o estructurado, o una mezcla de estos dos tipos de relleno. La temperatura de reacción está generalmente comprendida entre 50 y 120°C, preferiblemente entre 85 y 105°C. La presión se ajusta en función de la temperatura de reacción elegida. En general, se incluye entre 20 y 200 mm. de Hg. La reacción puede efectuarse en modo isobaro, es decir, fijando la presión y haciendo evolucionar la temperatura hasta un valor límite fijado preferiblemente entre 85 y 105°C, o en modo isotérmico, a saber fijando la temperatura y ajustando la presión en la instalación a lo largo de la reacción para mantener esta temperatura. La temperatura en la cabeza de la columna se ajusta ventajosamente durante la reacción, en función de la presión, de tal modo que corresponda con la temperatura de destilación del ácido acético. Al operar así, se obtiene una fracción de cabeza que contiene más de un 99% de ácido acético.

Se efectúa un burbujeo de aire durante toda la reacción.

Según un modo de realización preferido de la invención, el ácido acético producido por la reacción se destila a medida que se va formando con el fin de desplazar los equilibrios termodinámicos. Según otro método de realización preferido de la invención, el ácido acético eliminado es sustituido parcialmente al menos por introducción en el medio de reacción, durante la reacción, de anhídrido acético y/o ácido (met)acrílico.

El producto bruto obtenido puede sufrir una etapa posterior de destilación, llegado el caso después del descabezamiento, sobre una columna de destilación o con la ayuda de un aparato con corto tiempo de estancia tal como un evaporador de película.

### 25 Ejemplos

Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención sin por ello limitar el alcance. Los porcentajes se expresan en masas.

30 Se utilizan las abreviaturas siguientes:

AMA: ácido (met)acrílico

AA: ácido acrílico

35 AMA<sub>2</sub>O: anhídrido metacrílico

AA<sub>2</sub>O: anhídrido acrílico

40 Ac<sub>2</sub>O: anhídrido acético

AcOH: ácido acético

Mixto: anhídrido mixto acrílico/acético o anhídrido metacrílico/acético según el caso.

45 CB: dibutil ditiocarbamato de cobre

BHT: 2,6-diterbutil 4-metil fenol

50 PTZ: fenotiacina

HQ: hidroquinona

EMHQ: éter metílico de hidroquinona

55 TOPANOL<sup>®</sup>A: 2,4-dimetil 6-terbutil fenol

OHT: 4-hidroxi TEMPO: 2,2,6,6 tetrametil piperidina N-oxil.

60 Ejemplos 1 a 9

En un reactor agitado mecánicamente (agitador tipo afianza) en vidrio con doble envoltura abastecido por aceite a 125°C, superado por una columna de destilación que tiene un relleno estructurado Multiknit Sulzer, de eficacia correspondiendo a 12 platos teóricos, con condensador, cabeza de reflujo, separador al vacío, entradas y trampas, pudiendo el conjunto funcionar bajo vacío, se introducen 255 g (2,5 moles) de Ac<sub>2</sub>O, 344,9 g (4,01 moles) de AMA y un (o los) inhibidor(es) de polimerización indicado(s) en la tabla 1.

## ES 2 308 572 T3

Se mantiene un burbujeo de aire (0,2 L/h) en el medio de reacción durante toda la duración de la síntesis.

Durante la fase de reacción, el ácido acético producido por la reacción se destila a medida de su formación con el fin de desplazar los equilibrios termodinámicos en el sentido de la formación del AMA<sub>2</sub>O.

La temperatura de reacción se mantiene a 93°C haciendo progresivamente bajar la presión de servicio de 140 a 18 mm. de Hg.

Se recuperan así 230 ml de una primera fracción que contiene un 99% de AcOH y un 0,9% de Ac<sub>2</sub>O. El exceso de Ac<sub>2</sub>O, el anhídrido mixto y el complemento de AcOH formado son eliminados a continuación por destilación bajo 16 mm. de Hg.

El producto bruto contenido en el reactor que contiene un 95% de AMA<sub>2</sub>O formado se enfría a continuación a temperatura ambiente y se filtra. Es almacenado para ser eventualmente destilado con el fin de obtener un AMA<sub>2</sub>O a más de 99% de pureza. La instalación utilizada para la síntesis del producto bruto puede utilizarse para efectuar la destilación.

El examen del estado de limpieza del reactor y sus anexos informa sobre la eficacia de los inhibidores aplicados.

Las concentraciones en inhibidores en la tabla 1 son expresadas en partes por millón (ppm) con relación a la carga total de los reactivos introducidos en el reactor. Las escasas concentraciones en OHT permiten evitar problemas de coloración.

TABLA 1

| N° Ejemplo    | Inhibidor                             | Conc. Ppm            | Observaciones   |
|---------------|---------------------------------------|----------------------|---|
| 1 comparativo | TOPANOL <sup>®</sup> A                | 1000                 | Fuerte atascamiento sobre las paredes y sobre la cúpula del reactor. Bruto turbio. Precipitación de sólido, en frío después de filtración en el bruto |
| 2 comparativo | BHT                                   | 1000                 | Misma conclusión que en el Ejemplo 1  |
| 3 comparativo | TOPANOL <sup>®</sup> A<br>PTZ         | 1000<br>200          | Misma conclusión que en el Ejemplo 1  |
| 4 comparativo | BHT<br>PTZ                            | 1000<br>200          | Misma conclusión que en el Ejemplo 1  |
| 5 comparativo | TOPANOL <sup>®</sup> A<br>BHT<br>EMHQ | 1000<br>1000<br>8000 | Atascamiento de las paredes reducido. Precipitación de sólido, en frío después de filtración en menor cantidad que en el ejemplo 1.                   |
| 6 comparativo | TOPANOL <sup>®</sup> A<br>OHT         | 1000<br>200          | Atascamiento de: paredes del reactor. Precipitación de sólidos en el bruto frío después de filtración.  |
| 7             | BHT<br>OHT                            | 1000<br>200          | Reactor perfectamente propio. Precipitación en frío, después de filtración en el bruto  |
| 8             | BHT<br>TOPANOL <sup>®</sup> A<br>OHT  | 1000<br>1000<br>200  | Reactor perfectamente propio. No hay precipitación en el bruto frío después de la filtración.   |
| 9             | CB                                    | 2000                 | Reactor perfectamente propio. No hay precipitación en el bruto frío después de la filtración pero bruto ligeramente coloreado                         |

Ejemplos 10 a 13

En la instalación descrita anteriormente, se carga 408g de Ac<sub>2</sub>O (4 moles), 403,2 g de AA (5,6 moles) y un (o los) inhibidor(es) de polimerización indicado(s) en la tabla 2.

## ES 2 308 572 T3

La temperatura de reacción se mantiene alrededor de 90°C bajando progresivamente la presión de servicio en la instalación de 160 a 18 mm. de Hg.

Se mantiene un burbujeo de aire (0,2 L/h) en el medio de reacción durante toda la duración de la síntesis.

Durante la fase de reacción, el ácido acético producido por la reacción se destila a medida de su formación con el fin de desplazar los equilibrios termodinámicos en el sentido de la formación del AA<sub>2</sub>O.

Después de la eliminación del exceso de Ac<sub>2</sub>O por destilación al vacío, el AA<sub>2</sub>O puro se destila bajo 18 mm. de Hg.

El examen del estado de limpieza del reactor y sus Anexos después de la destilación del AA<sub>2</sub>O informa sobre la eficacia de los inhibidores aplicados.

Las concentraciones en inhibidores son expresadas en partes por millón (ppm) con respecto a la carga total de los reactivos introducidos en el reactor.

TABLA 2

| Nº Ejemplo | Inhibidor                            | Conc. Ppm   | Observaciones  |
|------------|--------------------------------------|-------------|--|
| 10         | CB                                   | 2000        | Reactor limpio después de la destilación de AA <sub>2</sub> O.<br>Residuo fluido |
| 11         | CB<br>PTZ                            | 1000        | Misma conclusión que en el Ejemplo 10  |
| 12         | CB<br>BHT                            | 1000<br>200 | Misma conclusión que en el Ejemplo 10  |
| 13         | TOPANOL <sup>®</sup> A<br>BHT<br>OHT | 1000<br>200 | Atascamiento débil de las paredes del reactor                                    |

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Método de fabricación de anhídrido (met)acrílico por transanhidricación entre el ácido (met)acrílico y el anhídrido acético, en presencia de aire y en presencia de al menos un inhibidor de polimerización, **caracterizado** porque el inhibidor de polimerización se escoge en el grupo constituido por (a) las sales metálicas del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico y sus mezclas con un derivado fenólico o la fenotiazina y sus derivados y b) los compuestos N-oxilos en mezcla con el con el 2,6-diterbutil 4-metil fenol tomado solo o en presencia de 2,4-dimetil 6-terbutil fenol.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la sal metálica del ácido ditiocarbámico se escoge entre los dialquil ditiocarbamatos de cobre en los cuales los grupos alquilo, idénticos o diferentes, lineales o ramificados tienen un número de átomos de carbono que van de 1 a 8.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado** porque se utiliza el dietilditiocarbamato de cobre o el dibutilditiocarbamato de cobre.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el derivado fenólico es el 2,6-diterbutil 4-metil fenol o el 2,4 -dimetil 6-terbutil fenol.
- 20 5. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el compuesto N-oxil es un derivado del 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO).
6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el compuesto N-oxil es el 4-hidroxi TEMPO, el 4-metoxi TEMPO, el 4-oxo TEMPO o el 4-amino TEMPO.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 5 ó 6, **caracterizado** porque el compuesto N-oxil es el 4-hidroxi TEMPO.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque la cantidad de inhibidores, tomados sólo o en mezclas, aplicados en el reactor está comprendido entre 50 y 5000 ppm, más concretamente entre 300 y 4000 ppm y aún más concretamente entre 1000 y 3000 ppm con relación a la masa total de los reactivos utilizados.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado** porque la reacción se aplica en un reactor coronado de una columna de destilación.
- 35 10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se introduce al menos un inhibidor de polimerización en el reactor y al menos un inhibidor de polimerización en la columna de destilación.
11. Procedimiento según la reivindicación 10 **caracterizado** porque el inhibidor de la columna de destilación se introduce en la columna de destilación a lo largo de la síntesis, en solución de concentración comprendida entre 0,2 y un 6% en el ácido (met)acrílico, el anhídrido acético, el ácido acético o el anhídrido (met)acrílico.
- 40 12. Utilización al menos de un inhibidor de polimerización escogido en el grupo constituido por (a) las sales metálicas del ácido tiocarbámico o ditiocarbámico, y sus mezclas con un derivado fenólico o con la fenotiazina y sus derivados, y (b) los compuestos N-oxilo en mezcla con el 2,6-diterbutil 4-metil fenol tomado solo o en presencia de 2,6-diterbutil 4-metil fenol y el 2,4 -dimetil 6-terbutil fenol, para la fabricación, la purificación, el almacenamiento o el transporte del anhídrido (met)acrílico.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65