

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la  
Propriété Intellectuelle  
Bureau international



(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2014/131970 A1**

(43) Date de la publication internationale  
4 septembre 2014 (04.09.2014)

WIPO | PCT

- (51) Classification internationale des brevets :  
C07C 67/03 (2006.01) C07C 67/54 (2006.01)
- (21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2014/050367
- (22) Date de dépôt international :  
24 février 2014 (24.02.2014)
- (25) Langue de dépôt : français
- (26) Langue de publication : français
- (30) Données relatives à la priorité :  
1351838 1 mars 2013 (01.03.2013) FR
- (71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, Rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).
- (72) Inventeurs : RIONDEL, Alain; 74 rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). GRAIRE, Coralie; Résidence "Les Jardins de Justine", 1 rue des Forges, F-69290 Grezieu-la-Varenne (FR).
- (74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publiée :  
— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))



WO 2014/131970 A1

(54) Title : PROCESS FOR PRODUCING 2-PROPYLHEPTYL ACRYLATE BY TRANSESTERIFICATION

(54) Titre : PROCEDE DE PRODUCTION D'ACRYLATE DE 2-PROPYL HEPTYLE PAR TRANSESTERIFICATION

(57) Abstract : The invention relates to the industrial production of highly pure 2-propylheptyl acrylate with a high yield according to a process by transesterification, preferably in semi-continuous mode. The process according to the invention uses ethyl titanate in solution in 2-propylheptanol or 2-propylheptyl titanate as transesterification catalyst, and implements a purification sequence comprising a single distillation column and a film evaporator.

(57) Abrégé : L'invention a trait à la production industrielle d'acrylate de 2-propyl heptylede haute pureté avec un rendement élevé selon un procédé par transestérification, de préférence en mode semi-continu. Le procédé selon l'invention utilise du titanate d'éthyle en solution dans le 2- propyl heptanol ou du titanate de 2-propyl heptanol comme catalyseur de transestérification, et met en œuvre un train de purification comportant une seule colonne de distillation et un évaporateur à film.

## PROCEDE DE PRODUCTION D'ACRYLATE DE 2-PROPYL HEPTYLE PAR TRANSESTERIFICATION

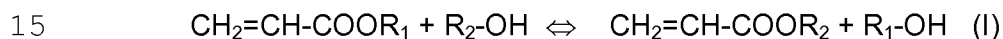
### DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne la production d'acrylate de 2-propyl heptyle selon un procédé semi continu par transestérification.

### ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 Il est connu de produire des esters acryliques en mettant en œuvre une réaction de transestérification entre un acrylate d'alcool léger (dénommé acrylate léger) et un alcool lourd.

Cette réaction est une réaction catalysée équilibrée avec génération d'alcool léger, selon la formule (I) :



Il est nécessaire d'éliminer l'alcool léger produit au cours de la réaction pour déplacer l'équilibre dans le sens de la production de l'ester acrylique.

20 Cette réaction s'accompagne généralement de réactions secondaires produisant des impuretés qu'il est nécessaire d'éliminer en vue d'obtenir l'ester acrylique avec une pureté élevée satisfaisant aux exigences techniques liées à son utilisation finale en tant que monomère pour fabriquer des polymères utilisables dans de nombreux domaines d'application.

25 Par ailleurs, pour des raisons économiques évidentes, les produits valorisables présents dans le mélange brut réactionnel, notamment les réactifs non réagis et le catalyseur, sont dans la mesure du possible recyclés au sein du procédé.

30 A ces fins, on procède généralement à un processus de séparation/purification comportant un ensemble de distillations, d'extractions, et/ou décantations, qui est à la fois relativement complexe à mettre en œuvre, notamment du fait de la présence de mélanges azéotropiques, et coûteux sur le plan énergétique.

35 La Société Déposante s'est intéressée plus particulièrement à la synthèse de l'acrylate de 2-propyl heptyle (acrylate d'alkyle avec une chaîne en C<sub>10</sub> ramifiée) à partir d'un acrylate léger et de 2-propyl heptanol (dénommé 2-PH), ce monomère pouvant présenter des propriétés intéressantes dans le domaine des matériaux de revêtement, les peintures, les encres, et les adhésifs.

Selon le document JP05-070403, l'acrylate de 2-propyl heptyle peut être obtenu par estérification directe d'acide acrylique, ou par transestérification d'un acrylate léger

tel que l'acrylate de méthyle, avec le 2-propyl heptanol en présence d'acide p-toluène sulfonique comme catalyseur et d'un inhibiteur de polymérisation, selon les méthodes bien connues de l'homme de l'art. Le méthanol formé est éliminé en continu et la réaction est suivie d'une distillation sous pression réduite en guise de purification du produit de réaction obtenu. Le document JP05-070403, ne mentionne pas précisément les étapes de purification à mettre en œuvre, ni le niveau de pureté à atteindre pour le monomère en vue de son utilisation.

Différents procédés de transestérification pour produire des acrylates d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> ont déjà été décrits dans l'art antérieur.

On peut citer par exemple le document US 7,268,251 dans lequel l'effluent réactionnel de la transestérification est traité de la façon suivante :

. soit on sépare tout d'abord la majeure partie de l'ester acrylique recherché et on l'isole ensuite du catalyseur utilisé par distillation (séparation de catalyseur),

. soit on l'isole tout d'abord du catalyseur utilisé par distillation (séparation de catalyseur) et ensuite on sépare la majeure partie de l'ester acrylique,

. et ensuite on sépare par distillation du mélange obtenu, les composés à point d'ébullition inférieur à celui de l'ester acrylique recherché (séparation des substances à bas point d'ébullition) et ensuite on distille l'ester acrylique (distillation à l'état pur).

Ce procédé nécessite la mise en œuvre d'au moins quatre colonnes de distillation ou de rectification, dont un évaporateur pour séparer le catalyseur, généralement un alcoolate de titane.

Même si le procédé décrit dans le document US 7,268,251 concerne la fabrication d'acrylates d'alkyle par transestérification à partir d'un acrylate d'alkyle et d'un alcool présentant une longueur de chaîne supérieure d'au moins un carbone par rapport à la chaîne alkyle de l'acrylate de départ, ce procédé n'est illustré qu'avec la fabrication d'acrylate de diméthylaminoéthyle à partir de diméthylaminoéthanol et d'acrylate de méthyle ou d'acrylate d'éthyle dans une cascade de deux réacteurs.

Il s'avère que le procédé décrit dans le document US 7,268,251 est compliqué à mettre en œuvre à l'échelle industrielle, du fait de l'optimisation des conditions opératoires de la succession des quatre éléments de distillation/rectification, pour obtenir un produit d'une grande pureté et une productivité satisfaisante.

Le document US 6,977,310 décrit un procédé de fabrication en continu d'esters alkyliques d'acide (méth)acrylique à partir de (méth)acrylate de méthyle et d'un alcool en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, en présence d'un titanate de tétraalkyle comme catalyseur de transestérification. Ce procédé consiste à soumettre le mélange réactionnel à une distillation sous pression réduite séparant les composés aisément volatils (réactifs non réagis) ; puis, la fraction résultante sortant en pied de colonne, comprenant l'ester

produit, le catalyseur, les inhibiteurs de polymérisation et les produits secondaires à point d'ébullition élevé, est envoyée vers un étage de distillation sous vide. Cet étage de distillation sous vide comprend notamment un évaporateur à film, combiné avec une colonne de distillation pour une élimination complète des produits à point d'ébullition élevé dans l'ester produit. L'ester produit est récupéré en tête avec une grande pureté.

Selon ce procédé, illustré uniquement avec la fabrication de méthacrylate de butyle ou de méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate recherché se trouve dans le flux de pied de la première colonne de distillation sous pression réduite avant d'être séparé du catalyseur puis purifié.

Les procédés de l'art antérieur utilisant un titanate d'alkyle tel que titanate de tétraéthyle, titanate de tétrabutyle, titanate de tétra(2-éthylhexyle) comme catalyseur de transestérification ne sont pas directement applicables à la fabrication d'acrylate d'alkyle à chaîne longue, par exemple l'acrylate de 2-propyl heptyle, par réaction de transestérification d'un acrylate léger avec du 2-propyl heptanol. En effet, la transestérification des titanates, soit avec l'alcool léger libéré au cours de la réaction (méthanol ou éthanol), soit avec le 2-propyl heptanol de départ, provoque l'apparition d'impuretés telles que acrylate de butyle ou acrylate de 2-éthylhexyle, dans le mélange réactionnel ou dans le mélange azéotropique ester léger /alcool léger et complique la purification de l'acrylate de 2-propyl heptyle.

La Société Déposante a cherché à résoudre les différents problèmes des procédés précités, en particulier ceux liés à la mise en œuvre de 2-propyl heptanol dans la réaction de transestérification catalysée par un titanate d'alkyle, et a découvert un procédé de fabrication simplifié pour produire de l'acrylate de 2-propyl heptyle de très haute pureté avec un rendement élevé, tout en incluant le recyclage des produits valorisables tels que les réactifs non réagis et le catalyseur, et présentant ainsi une productivité compatible avec une fabrication à l'échelle industrielle.

La solution proposée consiste à utiliser du titanate d'éthyle en solution dans le 2-propyl heptanol ou du titanate de 2-propyl heptyle comme catalyseur de transestérification, et à mettre en œuvre un train de purification ne comportant qu'une seule colonne de distillation et un évaporateur à film.

Par ailleurs, les inventeurs ont trouvé que les dérivés de l'étain, en particulier l'oxyde de dibutyl étain, comme catalyseurs de transestérification, permettent également de pallier les inconvénients des procédés précités et sont utilisables pour produire de l'acrylate de 2-propyl heptyle dans un procédé de transestérification comportant un train de purification simplifié avec une seule colonne de distillation et un évaporateur à film.

## RESUME DE L'INVENTION

La présente invention a pour objet un procédé de production d'acrylate de 2-propyl heptyle par réaction de transestérification entre un acrylate d'alcool léger et du 2-propyl heptanol en présence d'un titanate d'alkyle comme catalyseur de transestérification et d'au moins un inhibiteur de polymérisation, le mélange azéotropique composé d'acrylate d'alcool léger et d'alcool léger généré par la réaction de transestérification étant soutiré en continu pendant la réaction et le mélange réactionnel étant soumis à un traitement de purification afin d'obtenir un acrylate de 2-propyl heptyle de pureté élevée, procédé caractérisé en ce que :

- 10 - on choisit le catalyseur parmi le titanate d'éthyle en solution dans le 2-propyl heptanol et le titanate de 2-propyl heptyle ;
- on adresse à une colonne de distillation (C1) sous pression réduite, le mélange brut réactionnel comprenant l'acrylate de 2-propyl heptyle recherché avec, comme produits légers, l'acrylate d'alcool léger n'ayant pas réagi et des traces de 2-propyl heptanol, et comme produits lourds, le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que des sous-produits lourds de réaction, et on effectue, dans ladite colonne (C1), une distillation permettant d'obtenir :
  - 15 ○ en tête, un flux composé essentiellement d'acrylate d'alcool léger n'ayant pas réagi avec des traces de 2-propyl heptanol, et
  - 20 ○ en pied, un flux composé essentiellement d'acrylate de 2-propyl heptyle recherché, avec le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que des sous-produits lourds de réaction, et des traces de composés légers ; puis
- on adresse le flux de pied de la colonne de distillation (C1) à un évaporateur à film sous pression réduite, permettant de séparer :
  - 25 ○ en tête, l'acrylate de 2-propyl heptyle pur recherché ; et
  - en pied, le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que les sous-produits lourds de réaction.

30 Dans la présente invention, « acrylate d'alcool léger » ou « acrylate léger » ont la même signification et signifient un ester acrylique à chaîne alkyle courte, c'est-à-dire à chaîne alkyle linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, l'alcool léger étant un alcool linéaire en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans 35 la description qui suit, en référence à la figure unique annexée qui représente de manière schématique une installation permettant de mettre en œuvre le procédé selon l'invention.

### DESCRIPTION DETAILLEE

Le procédé de production d'acrylate de 2-propyl heptyle selon l'invention peut être un procédé en batch, en continu, ou en semi-continu, c'est-à-dire avec la partie  
5 réactionnelle en batch et la partie purification en continu. De préférence, le procédé selon l'invention est semi-continu.

L'alcool 2-propyl heptanol utilisé dans le procédé selon l'invention peut être représenté sous la forme :  $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$  avec le groupe  $C_5H_{11}$  pouvant représenter  $n-C_5H_{11}$ ,  $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$  ou  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ .

10 Par la dénomination simplifiée 2-PH dans la suite de la description, on entend le 2-propyl heptanol sous la forme de chacun de ces isomères seuls ou en mélange. Le 2-PH peut contenir en outre d'autres isomères en faible teneur, tels que 2-isopropyl heptanol, 2-isopropyl-4-méthyl hexanol, 2-isopropyl-5-méthyl hexanol ou 2-propyl-4,4-diméthyl pentanol.

15 Le 2-PH peut être produit de différentes manières, par exemple par aldolisation de n-valéraldéhyde produit par hydroformylation de butènes, déshydratation de l'alcool obtenu en 2-propyl-2-heptanal, suivie d'une hydrogénation.

Le 2-PH peut être également obtenu par condensation de 1-pentanol (sous la forme d'un mélange de méthyl butanols) en présence de KOH à une température  
20 élevée selon une réaction de Guerbet.

Selon l'invention, le 2-PH contient majoritairement du 2-propyl heptanol. En général, le 2-PH est un mélange comprenant :

- de 70 à 99%, de préférence de 80 à 95% de 2-propyl heptanol  $n-C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$  et
- 25 - de 1 à 30%, de préférence de 5 à 20% d'un mélange de 4-méthyl 2-propyl hexanol  $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH(C_3H_7)CH_2OH$  et de 5-méthyl 2-propyl hexanol  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH(C_3H_7)CH_2OH$  .

Le 2-propyl heptanol est commercialisé notamment par la société BASF.

Comme acrylate d'alcool léger mis en œuvre comme matière première dans le  
30 procédé selon l'invention, on utilise l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ou l'acrylate de butyle, de préférence l'acrylate d'éthyle.

L'acrylate d'alcool léger est obtenu par estérification directe de l'acide acrylique essentiellement produit sur le plan industriel à partir de propylène, avec un alcool léger, généralement le méthanol, l'éthanol ou le butanol.

35 L'invention s'étend à l'utilisation d'un acrylate d'alcool léger dérivé d'acide acrylique d'origine renouvelable, pouvant être en particulier obtenu à partir de glycérol, selon un procédé comportant une première étape de déshydratation du glycérol en

acroléine suivie d'une étape d'oxydation en phase gaz de l'acroléine ainsi obtenue ; ou obtenu par déshydratation des acides 2-hydroxypropionique (acide lactique) ou 3-hydroxypropionique et de leurs esters.

L'invention s'étend également à l'utilisation d'un acrylate d'alcool léger dérivé  
5 d'un alcool bio-sourcé, tel que le bioéthanol.

D'une manière générale, la réaction de transestérification est réalisée dans un réacteur agité (A), chauffé par un échangeur externe et surmonté d'une colonne à distiller, en présence d'un excès d'acrylate d'alcool léger, en particulier avec un rapport molaire acrylate d'alcool léger / 2-PH pouvant aller de 1 à 3, de préférence compris  
10 entre 1,3 et 1,8.

Le catalyseur de transestérification est le titanate d'éthyle en solution dans du 2-PH, par exemple une solution à 90% de titanate d'éthyle dans du 2-PH, ou le titanate de 2-propyl heptyle, obtenu préalablement par réaction à 100°C du titanate d'éthyle avec le 2-PH, de préférence on utilise le titanate d'éthyle en solution dans du 2-PH.

L'invention s'étend à l'utilisation de dérivés de l'étain, comme catalyseurs de transestérification, tels que les oxydes de dialkyl étain, la chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, ayant de 1 à 8 atomes de carbone. On peut citer comme exemples les oxydes de dialkyl étain de chaîne alkyle linéaire ayant de 1 à 4 atomes de carbone, tels que l'oxyde de diméthyl étain, l'oxyde de diéthyl étain, ou plus particulièrement l'oxyde  
15 de n-dibutyl étain (DBTO).

On utilise le catalyseur à raison de  $5 \cdot 10^{-4}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$  mole par mole de 2-PH, de préférence à raison de  $10^{-3}$  à  $10^{-2}$  mole par mole de 2-PH.

On conduit généralement la réaction de transestérification dans le réacteur (A) à une pression comprise entre 200 mm Hg ( $0,27 \cdot 10^5$  Pa) et la pression atmosphérique,  
25 et à une température allant de 90°C à 130°C, de préférence de 95°C à 110°C.

La réaction est effectuée en présence d'un ou plusieurs inhibiteurs de polymérisation qui sont introduits dans le réacteur, à raison de 10 à 5000 ppm par rapport au mélange brut réactionnel, et de préférence de 200 à 1000 ppm.

Comme inhibiteurs de polymérisation utilisables, on peut citer par exemple la phénothiazine, l'hydroquinone, l'éther monométhyle d'hydroquinone (EMHQ), le diterbutyl para-crésol (BHT), le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy), le di-tertbutylcatéchol, ou les dérivés du TEMPO, tel que le 4-hydroxy TEMPO (4-OHTEMPO), seuls ou leurs mélanges en toutes proportions. De préférence, on utilise  
30 l'éther monométhyle d'hydroquinone (EMHQ) comme inhibiteur de polymérisation.

Un ajout supplémentaire d'inhibiteur de polymérisation est généralement effectué au niveau de la colonne de distillation surmontant le réacteur et lors du

traitement ultérieur de purification, en particulier au niveau de la colonne de distillation (C1), et dans le produit final en aval du condenseur de tête de l'évaporateur à film.

L'alcool léger (généralement méthanol ou éthanol) formé par la réaction de transestérification est entraîné en continu par distillation dans la colonne surmontant le réacteur sous forme d'un mélange azéotrope avec l'acrylate d'alcool léger. Ce mélange est avantageusement recyclé à l'unité de synthèse de l'acrylate léger. Cette unité de synthèse procède selon une estérification directe d'acide acrylique avec l'alcool léger.

Après réaction avec un temps de séjour dans le réacteur généralement compris entre 3 et 6 heures, le mélange brut réactionnel 5 contient l'acrylate de 2-propyl heptyle recherché avec, comme produits légers, l'acrylate d'alcool léger n'ayant pas réagi et des traces de 2-HP, et comme produits lourds, le catalyseur, le ou les inhibiteurs de polymérisation ainsi que des sous-produits lourds de réaction.

Dans le cas où le procédé est mis en œuvre selon un mode semi-continu, le mélange réactionnel est stocké dans un réservoir tampon (B) avant d'être soumis au traitement de purification.

Le traitement de purification comporte une colonne de distillation (C1), généralement dénommée aussi colonne de stripping par l'homme de l'art, dans laquelle de l'air est envoyée en pied, et un évaporateur à film, afin d'obtenir dans des fractions séparées, l'acrylate de 2-propyl heptyle pur, l'acrylate d'alcool léger en excès présent dans le mélange réactionnel, et le catalyseur avec le(s) inhibiteur(s) de polymérisation et les sous-produits lourds de réaction.

La colonne de distillation (C1) fonctionne généralement sous une pression allant de 10 à 50 mm Hg ( $0,013 \cdot 10^5$  Pa à  $0,067 \cdot 10^5$  Pa) à une température de pied allant de 90°C à 150°C.

Le flux 7 de tête de colonne (C1) est constitué principalement d'acrylate d'alcool léger non réagi avec des traces de 2-PH.

Ce flux 7 est de préférence condensé et récupéré pour être recyclé à la réaction de transestérification dans le réacteur (A). Cependant, ce flux, présent en faible quantité, peut être simplement éliminé dans les effluents aqueux du procédé via une colonne de lavage des événements.

Le flux 8 de pied de colonne (C1) est constitué principalement d'acrylate de 2-propyl heptyle recherché avec le catalyseur, les inhibiteurs de polymérisation et les sous-produits lourds et peut contenir des traces résiduelles de composés légers (réactifs non réagis).

Ce flux 8 est envoyé sur un évaporateur à film (E) pour séparer le catalyseur du produit fini, la séparation du catalyseur dans le mélange « strippé » ne nécessitant pas

la mise en œuvre d'une colonne de distillation. On sépare en tête l'acrylate de 2-propyl heptyle purifié 9, et en pied une fraction 10 comportant le catalyseur, les inhibiteurs de polymérisation ainsi que les sous-produits lourds de réaction.

5 Une partie 11 de ce flux 10 peut être de façon optionnelle recyclée au niveau de la réaction dans le réacteur (A), le restant étant éliminé et incinéré afin d'éviter une trop grande accumulation de sous-produits lourds au niveau du réacteur.

10 Comme évaporateur à film, on peut notamment utiliser un évaporateur à film tombant ou un évaporateur à film raclé. Ce type d'évaporateur présente l'avantage d'avoir un temps de séjour réduit ce qui limite la formation de composés lourds supplémentaires en aval de la section réaction. Cet évaporateur se compose essentiellement d'une partie cylindrique chauffée par double enveloppe, d'une partie supérieure servant à la séparation des vapeurs et d'un rotor tournant à grande vitesse. Le flux à traiter est étalé sur toute la surface de chauffe sous forme d'un film à grande turbulence. Les vapeurs qui se forment montent à contre-courant vers le haut de l'appareil. Les produits non évaporés, essentiellement le catalyseur, les inhibiteurs de polymérisation et les sous-produits lourds, atteignent la partie inférieure de l'évaporateur et sont évacués sous forme du flux 10. Le flux gazeux 9, en tête de l'évaporateur, est constitué du produit recherché purifié.

15 L'évaporateur à film fonctionne dans des conditions de pression de l'ordre de 10 mbar et à une température de l'ordre de 160°C.

20 Le procédé de fabrication d'acrylate de 2-propyl heptyle selon l'invention présente une productivité compatible avec une fabrication à l'échelle industrielle et conduit à un acrylate de 2-propyl heptyle de pureté supérieure à 99,5% répondant aux exigences de pureté liées à son utilisation finale, notamment quant à la possibilité d'utiliser ce monomère pour la fabrication de latex à faible teneur en composés organiques volatiles dans les domaines par exemple des adhésifs, revêtements, peintures ou encres.

30

#### PARTIE EXPERIMENTALE

Dans les exemples, les pourcentages sont indiqués en poids sauf indication contraire et les abréviations suivantes ont été utilisées :

AE : acrylate d'éthyle

35 2-PH : 2-propyl heptanol

A2PH : acrylate de 2-propyl heptyle

EMHQ : éther méthylique d'hydroquinone

Exemple 1 (selon l'invention)

Dans un réacteur A parfaitement agité de 1 L, chauffé par un échangeur externe de type thermo siphon, surmonté d'une colonne à distiller à garnissage ordonné de type Multiknit de 12 plateaux théoriques, on charge 387 g de 2-propyl heptanol (2-PH, flux 1), 490 g d'acrylate d'éthyle (AE, flux 2), 1,31 g de titanate d'éthyle en solution dans du 2-PH, (mélange à 85% dans le 2-PH) avec 0,13 g d'EMHQ (flux 3), sous bullage d'air pour stabiliser le milieu réactionnel. En tête de la colonne à distiller, on introduit un mélange à 500 ppm d'EMHQ dans l'AE (non représenté).

On porte le bain d'huile à une température de 125°C et on distille en continu l'azéotrope AE/ éthanol (4).

La pression en tête de colonne est régulée pour que la température dans le réacteur ne dépasse pas 95°C.

Au cours de cette étape, la pression varie entre 631-324 mbars et on recueille 166 g d'azéotrope AE/éthanol contenant 69% massique d'éthanol. La durée de la réaction est 3 heures.

Le brut réactionnel 5 (masse 652 g) a la composition massique suivante :

- AE : 20,5%
- 2-PH (somme des isomères) : 0,27%
- A2PH (somme des isomères) : 78,47%
- Catalyseur + stabilisant + impuretés : 0,76%

Le brut réactionnel est stocké dans un réservoir tampon B qui alimente en continu une colonne de distillation (C1) en partie haute via un flux 6.

La colonne C1 est une colonne à garnissage ordonné type multiknit de 7 plateaux théoriques opérant sous pression réduite, et chauffée par un échangeur externe type thermo-siphon. En tête de colonne C1, on introduit un mélange à 500 ppm d'EMHQ dans l'AE (non représenté).

La colonne C1 fonctionne sous vide (20-30 mbars, 100°C maxi) et sépare :

- en tête un flux 7 à 99,5% d'AE (138g/h) ; et
- en pied un flux 8 d'A2PH brut (514g/h) de composition massique :
  - AE : 0,1%
  - 2-PH (somme des isomères) : 0,25%
  - A2PH (somme des isomères) : 98,69%
  - Catalyseur + stabilisant + impuretés : 0,96%

Le flux 7 d'AE est envoyé vers un réservoir intermédiaire (non représenté sur le schéma) pour être recyclé à la réaction.

Le flux 8 d'A2PH brut est envoyé en continu vers un évaporateur à film E qui opère sous pression réduite (10 mbars, 160°C).

L'évaporateur à film sépare :

- en tête un flux 9 d'A2PH purifié (463g/h) de composition massique :

5 A2PH (somme des isomères) : 99,57%

AE : 0,15%

2-PH (somme des isomères) : 0,27%

Stabilisant EMHQ : 250 ppm

10 - en pied un flux 10 comprenant un mélange de sous-produits lourds et le catalyseur (52g/h) qui est optionnellement recyclé pour partie 11 à la réaction, le reste étant éliminé.

#### Exemple 2 (comparatif)

15 La même synthèse que celle décrite à l'exemple 1 est conduite en utilisant le titanate de butyle comme catalyseur.

Dans ce cas, le flux de tête 7 d'AE issu de la colonne C1 contient 10% d'acrylate de butyle (ABU), ce qui le rend impropre au recyclage en l'état à l'étape réactionnelle, et nécessite une colonne à distiller supplémentaire pour séparer l'AE de l'acrylate de butyle.

20

#### Exemple 3 (comparatif)

La même synthèse que celle décrite à l'exemple 1 est conduite en utilisant le titanate de 2-éthylhexyle comme catalyseur.

25 Dans ce cas, la pureté de l'A2PH dans le flux 9 en tête de l'évaporateur à film n'est plus que de 97,5% en raison de la présence de 2% d'acrylate de 2-éthylhexyle. Cette qualité d'A2PH n'offre pas les mêmes performances dans les adhésifs sensibles à la pression qu'un A2PH de pureté 99,5%.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de production d'acrylate de 2-propyl heptyle par réaction de transestérification entre un acrylate d'alcool léger et du 2-propyl heptanol en présence d'un titanate d'alkyle comme catalyseur de transestérification et d'au moins un inhibiteur de polymérisation, le mélange azéotropique composé d'acrylate d'alcool léger et d'alcool léger généré par la réaction de transestérification étant soutiré en continu pendant la réaction et le mélange réactionnel étant soumis à un traitement de purification afin d'obtenir un acrylate de 2-propyl heptyle de pureté élevée, procédé caractérisé en ce que :
- on choisit le catalyseur parmi le titanate d'éthyle en solution dans le 2-propyl heptanol et le titanate de 2-propyl heptyle ;
  - on adresse à une colonne de distillation (C1) sous pression réduite, le mélange brut réactionnel comprenant l'acrylate de 2-propyl heptyle recherché avec, comme produits légers, l'acrylate d'alcool léger n'ayant pas réagi et des traces de 2-propyl heptanol, et comme produits lourds, le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que des sous-produits lourds de réaction, et on effectue, dans ladite colonne (C1), une distillation permettant d'obtenir :
    - o en tête, un flux composé essentiellement d'acrylate d'alcool léger n'ayant pas réagi avec des traces de 2-propyl heptanol, et
    - o en pied, un flux composé essentiellement d'acrylate de 2-propyl heptyle recherché, avec le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que des sous-produits lourds de réaction, et des traces de composés légers ; puis
  - on adresse le flux de pied de la colonne de distillation (C1) à un évaporateur à film (E) sous pression réduite, permettant de séparer :
    - o en tête, l'acrylate de 2-propyl heptyle pur recherché ; et
    - o en pied, le catalyseur, le(s) inhibiteur(s) de polymérisation ainsi que les sous-produits lourds de réaction.
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que le catalyseur est le titanate d'éthyle en solution dans le 2-propyl heptanol.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il est opéré en mode batch, continu ou semi-continu, de préférence en mode semi-continu.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le 2-propyl heptanol est un mélange comprenant :

- de 70 à 99%, de préférence de 80 à 95% de 2-propyl heptanol n-  
 $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2OH$  et

5 - de 1 à 30%, de préférence de 5 à 20% d'un mélange de 4-méthyl 2-propyl hexanol  $C_2H_5CH(CH_3)CH_2CH(C_3H_7)CH_2OH$  et de 5-méthyl 2-propyl hexanol  $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH(C_3H_7)CH_2OH$  .

10 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'acrylate d'alkyle léger est l'acrylate d'éthyle.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'évaporateur à film est un évaporateur à film tombant ou à film raclé.

15

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le flux de tête de la colonne C1 est recyclé à la réaction.

20 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le flux séparé en pied de l'évaporateur à film est recyclé au moins en partie à la réaction.

25 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le mélange azéotropique composé d'acrylate d'alcool léger et d'alcool léger généré par la réaction de transestérification est recyclé à l'unité de synthèse de l'acrylate d'alcool léger.

30 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que l'inhibiteur de polymérisation est l'éther monométhyle d'hydroquinone (EMHQ).

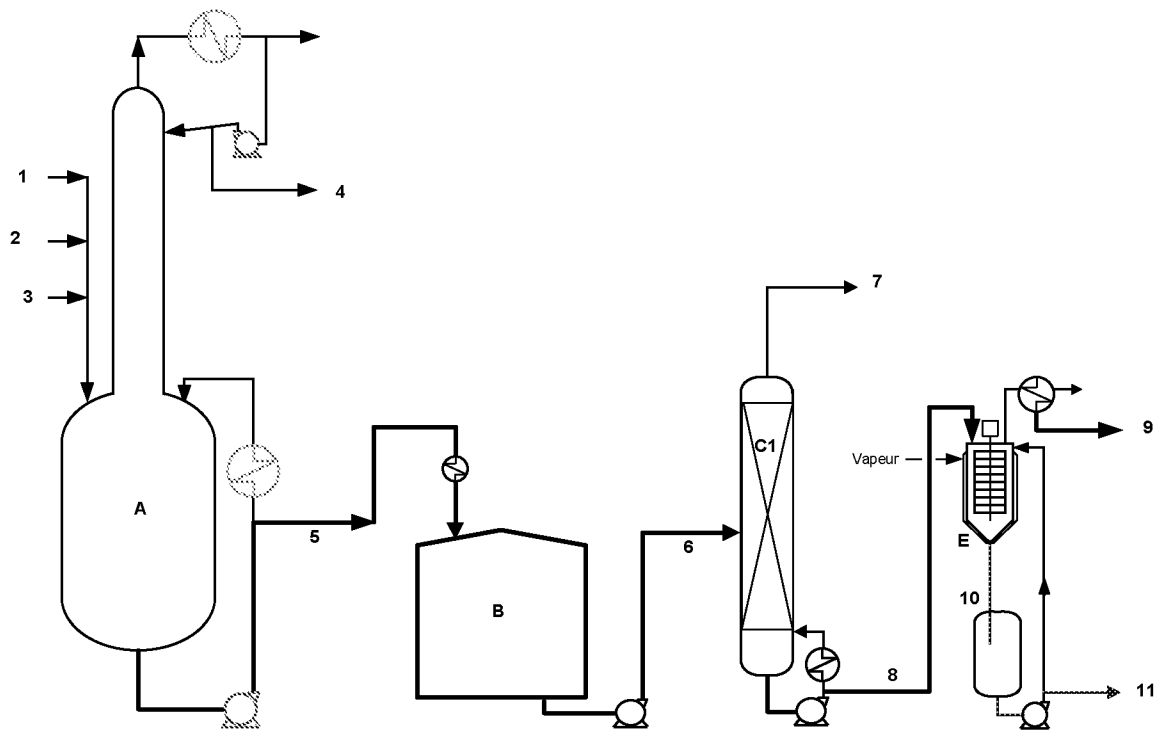


Figure 1

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/FR2014/050367

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C67/03 C07C67/54  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**  
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C07C  
 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP H05 70403 A (CHISSO CORP) 23 March 1993 (1993-03-23) cited in the application the whole document	1-10
A	US 7 268 251 B2 (GEISENDOERFER MATTHIAS [DE] ET AL) 11 September 2007 (2007-09-11) cited in the application the whole document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  27 May 2014	Date of mailing of the international search report  05/06/2014
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Fritz, Martin
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2014/050367

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
JP H0570403	A	23-03-1993	JP	3149474 B2		26-03-2001
			JP	H0570403 A		23-03-1993
-----						
US 7268251	B2	11-09-2007	AT	321019 T		15-04-2006
			CN	1525953 A		01-09-2004
			DE	10127939 A1		29-05-2002
			EP	1399408 A1		24-03-2004
			JP	2004529202 A		24-09-2004
			US	2004171868 A1		02-09-2004
			WO	02100814 A1		19-12-2002
-----						

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050367

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. C07C67/03 C07C67/54 ADD.		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C07C		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	JP H05 70403 A (CHISSO CORP) 23 mars 1993 (1993-03-23) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
A	US 7 268 251 B2 (GEISENDOERFER MATTHIAS [DE] ET AL) 11 septembre 2007 (2007-09-11) cité dans la demande le document en entier -----	1-10
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents		
<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités:		
"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets	
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 27 mai 2014		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 05/06/2014
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Fritz, Martin

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2014/050367

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP H0570403	A	23-03-1993	JP 3149474 B2	26-03-2001
			JP H0570403 A	23-03-1993
-----				
US 7268251	B2	11-09-2007	AT 321019 T	15-04-2006
			CN 1525953 A	01-09-2004
			DE 10127939 A1	29-05-2002
			EP 1399408 A1	24-03-2004
			JP 2004529202 A	24-09-2004
			US 2004171868 A1	02-09-2004
			WO 02100814 A1	19-12-2002
-----				