

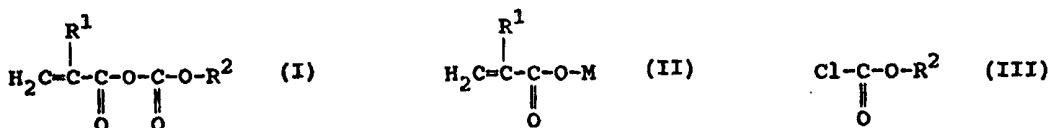


## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :  C07C 68/02, 69/96		A1	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 99/38837</b>  (43) Date de publication internationale: 5 août 1999 (05.08.99)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00164</p> <p>(22) Date de dépôt international: 28 janvier 1999 (28.01.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/01155 2 février 1998 (02.02.98) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): ELF ATOCHEM S.A. [FR/FR]; 4/8, cours Michelet, F-92800 Puteaux (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): PAUL, Jean-Michel [FR/FR]; 30, rue de Queleu, F-57070 Metz (FR). RION-DEL, Alain [FR/FR]; 74, rue Nationale, F-57600 Forbach (FR). FABIS, Frédéric [FR/FR]; 27 bis, rue d'Hérouville, F-14000 Caen (FR). RAULT, Sylvain [FR/FR]; 5, rue Pierre Cingal, F-14370 Moult (FR).</p> <p>(74) Mandataire: RIEUX, Michel; Elf Atochem S.A., Dépt. Propriété Industrielle, Cours Michelet, La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	

(54) Title: IMPROVED METHOD FOR MAKING MIXED HIGH PURITY (METH)ACRYLIC ANHYDRIDES

(54) Titre: PROCEDE PERFECTIONNE DE FABRICATION D'ANHYDRIDES (METH)ACRYLIQUES MIXTES DE HAUTE PURETE



## (57) Abstract

The invention concerns a method consisting in making a mixed (meth)acrylic anhydride of formula (I) by reacting an alkaline (meth)acrylate of formula (II) and a chloroformate of formula (III), carrying out said reaction in an aqueous medium and in the absence of amines, the mol ratio chloroformate (III)/alkaline (meth)acrylate (II) being at least equal to 1.15. R<sup>1</sup> represents H or CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> represents an alkyl, alkenyl, aryl, alkaryl or aralkyl residue; and M is an alkaline metal.

## (57) Abrégé

On fabrique un anhydride (méth)acrylique mixte de formule (I) en faisant réagir un (méth)acrylate alcalin de formule (II) et un chloroformate de formule (III) et, selon l'invention, on effectue ladite réaction en milieu aqueux et en l'absence d'amines, le rapport molaire chloroformate (III)/(méth)acrylate alcalin (II) étant au moins égal à 1,15. R<sup>1</sup> représente H ou CH<sub>3</sub>; R<sup>2</sup> représente un reste alkyle, alcényle, aryle, alkaryle ou aralkyle; et M est un métal alcalin.

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

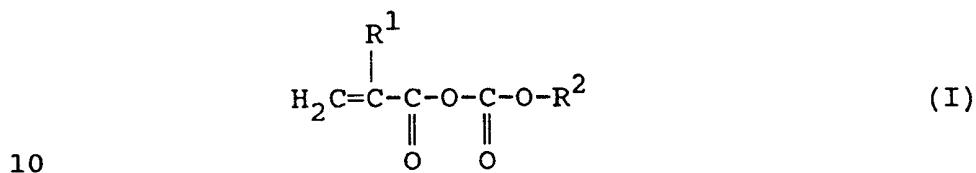
Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

1

# PROCÉDÉ PERFECTIONNÉ DE FABRICATION D'ANHYDRIDES (MÉTH)ACRYLIQUES MIXTES DE HAUTE PURETÉ.

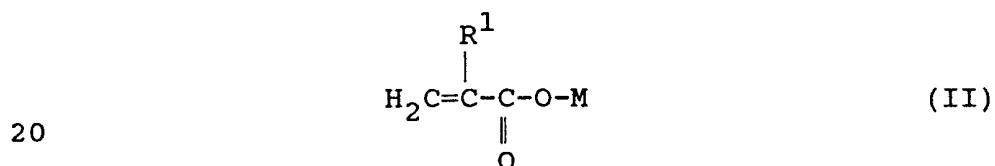
La présente invention porte sur un procédé de fabrication d'anhydrides mixtes représentés par la formule 5 générale (I) :



dans laquelle :

- $R^1$  représente H ou  $CH_3$  ; et
  - $R^2$  représente un reste alkyle, alcényle, aryle, alkaryl ou aralkyle,

15 suivant lequel on fait réagir un (méth)acrylate alcalin de  
formule générale (II) :



dans laquelle :

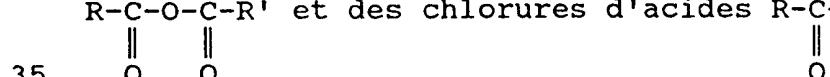
- $R^1$  est tel que défini ci-dessus ; et
  - $M$  est un métal alcalin.

25 et un chloroformiate de formule générale (III) :



dans laquelle  $R^2$  est tel que défini ci-dessus.

30 Les anhydrides mixtes sont des agents d'acylation doux, dont l'utilisation a été décrite en synthèse peptidique en lieu et place des anhydrides classiques  $R-C(=O)-C(=O)-R'$  et des chlorures d'acides  $R-C(=O)-Cl$ .

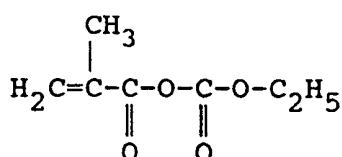


En outre, les anhydrides mixtes de formule (I) ne génèrent comme sous-produits dans les réactions d'acylation que du CO<sub>2</sub> et de l'alcool R<sup>2</sup>OH, plus faciles à éliminer que l'acide (méth)acrylique ou l'HCl.

5 Les procédés de synthèse des anhydrides mixtes non acryliques qui ont été décrits dans la littérature reposent, pour la plupart, sur la méthode décrite par Vaughan dans J. Am. Chem. Soc. 73, 3547, 1951 : l'anhydride mixte est synthétisé par réaction équimoléculaire entre un  
10 chloroformiate d'alkyle et un carboxylate d'amine tertiaire, à basse température (en général inférieure à 0°C), en milieu solvant (tétrahydrofurane, acétone, toluène, chloroforme, etc.). Outre la nécessité d'opérer en milieu solvant, à très basse température, l'une des principales contraintes du  
15 procédé réside dans le fait qu'il est nécessaire de séparer par filtration le chlorure de trialkylammonium qui précipite dans le milieu.

Dans Bull. Chem. Soc. Jap. 1968, 41, 2521-3, Harada et Kondo décrivent, parmi les exemples, la synthèse de  
20 l'anhydride carboéthoxy méthacrylique :

25



par réaction entre le méthacrylate de potassium et le chloroformiate d'éthyle, en milieu solvant (chloroforme), à 0°C, en présence de pyridine.

La synthèse de l'anhydride carboéthoxy  
30 méthacrylique est également décrite dans la demande de brevet français FR-A-2 212 340, à partir du méthacrylate de triéthylammonium et de chloroformiate d'éthyle en milieu solvant (acétonitrile).

La synthèse d'anhydrides mixtes non acryliques est  
35 décrite dans le brevet allemand DE-C-1 133 727 par réaction entre un carboxylate et un chloroformiate à rapport molaire chloroformiate/carboxylate compris entre 0,95 et 1,10.

Les procédés décrits dans la littérature concernent, pour la grande majorité, des anhydrides mixtes non acryliques et présentent, suivant les cas, nombre d'inconvénients en tête desquels figurent l'utilisation de 5 solvants et l'utilisation d'amines en quantité stoechiométrique par rapport à l'acide carboxylique ou en quantité catalytique. La nécessité de séparer le chlorure d'alkylammonium par filtration constitue également un inconvénient.

10 Dans la plupart des procédés décrits dans la littérature, les réactifs (II) et (III) sont utilisés en proportions équimolaires ou comprises entre 0,95 et 1,1. Dans ces conditions, il est impossible d'obtenir un

15 anhydride (méth)acrylique mixte  $H_2C=C-C(O-C-O-R^2)-C=O$  contenant

20 peu d'anhydride symétrique  $H_2C=C-C(O-C-C=CH_2)-C=O$ ,  $R^1$  étant tel

que défini ci-dessus. Ceci est particulièrement gênant 25 lorsqu'on cherche à synthétiser de l'anhydride carboxyacrylique (méth)acrylique contenant très peu d'anhydride méthacrylique. La Société déposante a découvert que, de façon surprenante, ces problèmes pouvaient être résolus en modifiant les conditions de la réaction entre les composés 30 (II) et (III), et notamment en effectuant cette synthèse avec un rapport molaire composé (III)/composé (II) supérieur ou égal à 1,15.

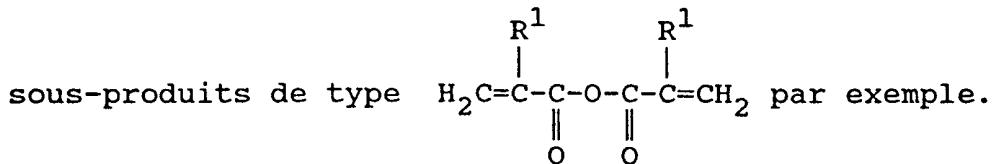
La présente invention a donc pour objet un procédé de préparation d'un anhydride (méth)acrylique mixte (I) de 35 haute pureté, par réaction entre les composés (II) et (III) précités, caractérisé par le fait que l'on effectue ladite réaction en milieu aqueux et en l'absence d'amines, le rapport molaire chloroformiate (III)/(méth)acrylate alcalin (II) étant au moins égal à 1,15.

D'une manière générale, on conduit la réaction avec des composés (II) et (III) dans lesquels :

- $R^2$  est choisi parmi les restes alkyle en  $C_1-C_{40}$ , alcényle en  $C_2-C_{40}$ , phényle, phényl-(alkyle en  $C_1-C_{40}$ ) et (alkyl en  $C_1-C_{40}$ )-phényle ; et
- 5 - M représente Na ou K.

Les anhydrides mixtes de formule (I) dans laquelle  $R^2$  représente alkyle en  $C_1-C_{40}$ , tel qu'éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, présentent un intérêt 10 particulier et constituent une famille d'anhydrides mixtes préférés de l'invention. Ce sont des agents d'acylation doux qui peuvent très avantageusement remplacer l'anhydride méthacrylique ou le chlorure de (méth)acryloyle qui génèrent de l'acide méthacrylique ou de l'acide chlorhydrique dans 15 les réactions d'acylation.

Dans le procédé de la présente invention, le rapport molaire chloroformiate (III) / (méth)acrylate alcalin (II) peut être compris entre 1,15 et 2, de préférence entre 1,5 et 1,7, afin de limiter la formation de 20



25 A partir de 1,15, on observe une amélioration sensible de la sélectivité et des rendements ; ainsi lorsqu'on effectue la synthèse de l'anhydride carboéthoxy méthacrylique par réaction entre le méthacrylate de sodium et le chloroformiate d'éthyle, on observe une diminution de la 30 formation d'anhydride méthacrylique et de sous-produits. Par ailleurs, un rapport molaire élevé est favorable sur le plan de la sélectivité, mais pénalisant vis-à-vis de la productivité.

La réaction selon la présente invention est 35 avantageusement conduite à une température comprise entre -10 et +30°C, de préférence entre +10 et +20°C.

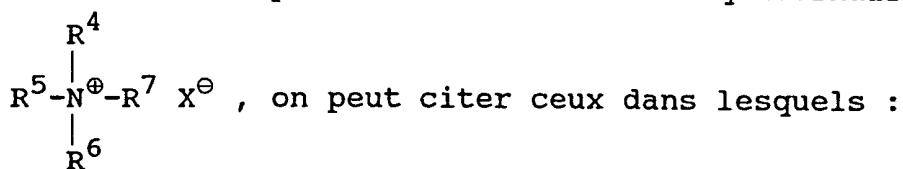
Conformément à un mode de réalisation particulier de la présente invention, on prépare le (méth)acrylate

alcalin (II) en solution aqueuse par neutralisation de l'acide (méth)acrylique par l'hydroxyde MOH, le rapport molaire MOH/acide (méth)acrylique étant compris entre 1 et 1,5, en particulier entre 1 et 1,1, et le rapport pondéral 5 eau/(méth)acrylate alcalin (II) étant compris entre 1,5 et 7, en particulier entre 1,5 et 2, puis on fait réagir le chloroformiate (III) sur le (méth)acrylate alcalin (II).

Conformément à une caractéristique particulièrement intéressante de la présente invention, on 10 conduit la réaction entre le (méth)acrylate alcalin (II) et le chloroformiate (III) en présence d'un catalyseur de transfert de phase, dissous ou fixé sur un support polymérique tel qu'un copolymère styrène-divinylbenzène ou une résine polyvinylpyridine réticulée et utilisé notamment 15 à raison de 0,001 à 0,02 mole, en particulier de 0,005 à 0,01 mole, par mole de (méth)acrylate alcalin (II),

Le catalyseur de transfert de phase est avantageusement choisi parmi les sels d'ammonium quaternaires, les sels de phosphonium et les éthers- 20 couronne.

- A titre d'exemples de sels d'ammonium quaternaires



- $\text{R}^4$  à  $\text{R}^7$  représentent chacun alkyle en  $\text{C}_1-\text{C}_{40}$ , tel que  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ , ou aryle tel que phényle, ou aralkyle tel que benzyle ;
- $\text{X}$  représente l'un parmi  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{I}$ ,  $\text{OH}$  et  $\text{HSO}_4^-$  ; et, en particulier, le chlorure de tétraméthylammonium, le chlorure de benzyltriméthylammonium, le chlorure de benzyltri-n-butylammonium, le chlorure de tétra-n-butyl ammonium, le bromure de tétra-n-butylammonium, le bromure de méthyltrioctylammonium et l'hydrogénosulfate de tétra-n-butylammonium ;

- à titre d'exemples de sels de phosphonium, on peut citer  $(C_4H_9)_4P^*Cl^{\circ}$ ,  $(C_4H_9)_4P^*Br^{\circ}$ ,  $(C_8H_{17})_3C_2H_5P^*Cl^{\circ}$ ,  $(C_4H_9)_3C_6H_5P^*Cl^{\circ}$  ; et
- à titre d'exemples d'éthers-couronne, on peut citer le 18-crown-6 et le dibenzoyl-18-crown-6.

En opérant en présence d'un catalyseur de transfert de phase, on accroît de manière remarquable la réaction (3 à 5 heures contre plus de 15 heures sans catalyseur).

La réaction selon l'invention s'effectue généralement sous agitation dans un réacteur à double enveloppe thermostatée en contrôlant rigoureusement la température. Le mélange brut réactionnel décante en deux phases si l'on arrête l'agitation (ou en trois phases si un catalyseur de transfert de phase est utilisé, fixé sur un support polymérique). On suit l'avancement de la réaction en effectuant régulièrement des prélèvements de phase aqueuse et en dosant le (méth)acrylate alcalin (II) résiduel. La réaction est considérée comme terminée lorsque le taux de conversion du (méth)acrylate alcalin (II) est supérieur à 95%.

En fin de réaction, le mélange réactionnel biphasique ou triphasique est décanté à la température ambiante, avantageusement lavé avec de l'eau (quantité 20 à 100% du poids de la phase organique, préférentiellement 30 à 40%) à la température ambiante, la phase organique contenant l'anhydride mixte (I) et l'excès de chloroformiate (III) étant ensuite étêtée sous vide à une température inférieure ou égale à 35°C. L'anhydride mixte est ainsi obtenu avec une très grande pureté.

Il est nécessaire d'introduire dans le milieu réactionnel au moins un inhibiteur de polymérisation, à raison de 500 à 5000 ppm, en particulier de 500 à 1000 ppm, par rapport au (méth)acrylate alcalin (II) - ou à son précurseur acide (méth)acrylique - afin de surstabiliser ce dernier.

Comme exemples d'inhibiteurs de polymérisation, on peut citer l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, la phénothiazine, le ditertiobutylparacrésol.

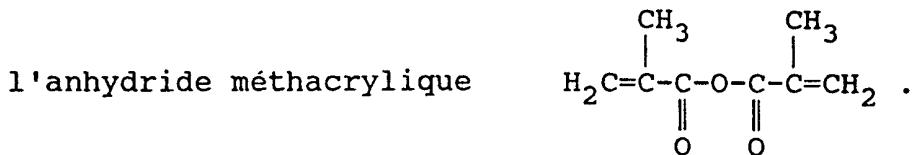
5 Les Exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée. Dans ces exemples, les pourcentages sont en poids sauf indication contraire.

EXAMPLE 1

10 Dans un réacteur à double enveloppe, maintenue en température à l'aide d'une circulation d'eau thermostatée à 20°C, on introduit 408 g d'une solution aqueuse de méthacrylate de sodium à 26,5%, dans laquelle on a introduit 900 mg d'éther méthylique de l'hydroquinone ; puis, en 5 15 minutes, 162,8 g de chloroformiate d'éthyle (rapport molaire chloroformiate d'éthyle/méthacrylate de sodium : 1,5 : 1).

Le mélange hétérogène est laissé sous agitation pendant 15 heures. Il est ensuite décanté à la température ambiante. La phase organique est séchée sur sulfate de 20 calcium, puis étêtée sous vide à une température inférieure à 35°C, afin de l'en débarrasser de l'excès de chloroformiate.

On obtient ainsi 153 g de produit (rendement : 96,7%) ayant une pureté RMN de 95% en anhydride carboéthoxy 25 méthacrylique, les 5% restants étant constitués par de



EXEMPLES 2 à 5

On reprend l'Exemple 1 en faisant varier la température et le rapport molaire chloroformiate d'éthyle/méthacrylate de sodium.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 1.

Tableau 1

	Exemple	2	3	4	5
5	Rapport molaire chloroformiate d'éthyle/méthacrylate de sodium	1,5	1,5	1,5	3
	Température (°C)	5	25	35	15
	Durée de mise en réaction (h)	30	8	7	24
	Taux de conversion du méthacrylate de sodium (%)	81	90,3	97,4	98,5
10	<u>Composition de la phase organique décantée (% en poids)</u>				
	• Chloroformiate d'éthyle.....	39,7	29	22,5	63
15	• Anhydride carboéthoxy-méthacrylique .....	55	63	65	35
	• Anhydride méthacrylique .....	5	7	11	2
	• Ethanol .....	< 1	<1	1	
	• Eau .....	0,3	0,2	0,1	
20	<u>Composition de la phase organique étêtée (% en poids)</u>				
	• Anhydride carboéthoxy-méthacrylique .....	91	90	85,5	94,5
	• Anhydride méthacrylique .....	9	10	14,5	5,5

EXAMPLE 6

On opère dans le même appareillage qu'à 25 l'Exemple 1.

On charge 445,1 g de solution aqueuse de méthacrylate de sodium à 33,2%, stabilisée avec 1,2 g d'éther méthylique de l'hydroquinone. On introduit ensuite 8,8 g de bromure de tétra-n-butylammonium (0,02 mole/mole de 30 méthacrylate de sodium). On introduit ensuite, sous agitation et en maintenant la température du milieu à 20°C, 193,2 g de chloroformiate d'éthyle (rapport molaire chloroformiate d'éthyle/ méthacrylate de sodium = 1,3).

On laisse le mélange réactionnel sous agitation en 35 contrôlant la température à 20°C. On suit l'avancement de la réaction en dosant le méthacrylate de sodium résiduel

dans la phase aqueuse de décantation (le mélange décante dès que l'on arrête l'agitation). Après 3 heures de mise en réaction, le taux de conversion du méthacrylate de sodium est supérieur à 99%. On vidange alors le réacteur, on 5 décante à température ambiante, on lave la phase organique avec 57 g d'eau et on décante la phase organique lavée.

On récupère ainsi 234,5 g de produit brut lavé que l'on stabilise avec 0,02 g de ditertiobutylparacrésol. L'excès de chloroformate est éliminé sous vide à l'aide 10 d'un évaporateur rotatif à une température inférieure à 35°C.

On obtient 198 g d'anhydride carboéthoxy méthacrylique dont la pureté RMN est indiquée, avec le rendement, dans le Tableau 2 ci-après.

15 EXEMPLES 7, 8 (comparatif) et 9 (comparatif)

On reprend l'Exemple 6 en faisant varier le rapport molaire chloroformate d'éthyle/méthacrylate de sodium.

Les résultats sont rapportés dans le Tableau 2.

20

Tableau 2

	EXEMPLE	6	7	8 (comparatif)	9 (comparatif)
	Rapport molaire chloroformate d'éthyle/méthacrylate de sodium	1,3	1,15	1,05	1,1
25	Composition du produit final (% en poids)				
	• Anhydride carboéthoxy méthacrylique	93,5	90	65	80
	• Anhydride méthacrylique .....	5,5	9	19	10
	• $C_2H_5-O-C-O-C_2H_5$ .....	1	1	2	2
30				8	5
	• $C_2H_5-O-C-O-C-O-C_2H_5$ .....			6	3
35	Rendement en anhydride carboéthoxy-méthacrylique par rapport au méthacrylate de sodium	85,5	80		

Lorsque le rapport molaire chloroformiate/méthacrylate est inférieur à 1,15, on observe une mauvaise sélectivité en anhydride carboéthoxy méthacrylique. Il est manifestement impossible d'obtenir un produit de bonne pureté au-dessous 5 de ce rapport molaire.

#### EXEMPLE 10

On opère dans le même appareillage qu'à l'Exemple 1.

On charge 309,3 g d'une solution aqueuse de 10 méthacrylate de sodium à 33,5%, stabilisée avec 0,8 g d'éther méthylique de l'hydroquinone. On introduit ensuite 192 g de toluène, puis 0,02 mole de bromure de tétra-n-butylammonium par mole de méthacrylate de sodium. On introduit ensuite, sous agitation et en contrôlant la 15 température du milieu à 15°C, 125,1 g de chloroformiate d'éthyle (rapport molaire chloroformiate d'éthyle/méthacrylate de sodium : 1,2).

L'avancement de la réaction est suivi comme à l'Exemple 3. Après 4 heures de mise en réaction, le taux de 20 conversion du méthacrylate de sodium est supérieur à 99%. Le produit brut est alors décanté mais non lavé et étété sous vide à une température inférieure à 35°C.

L'analyse RMN du produit étété est la suivante :

- Anhydride carboéthoxy méthacrylique ..... 95,5%
- 25 • Anhydride méthacrylique ..... 4,5%

Le rendement en anhydride carboéthoxy méthacrylique est de 87,5%.

#### EXEMPLE 11

On reprend l'Exemple 6 en utilisant le 30 méthacrylate de potassium à la place du méthacrylate de sodium et en opérant à 10°C.

## 11

La composition du produit final (en % en poids) est la suivante :

•	Anhydride carboéthoxy méthacrylique .....	93%
•	Anhydride méthacrylique .....	6%
5	• $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ .....	1%

$\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$

EXEMPLES 12 à 14

On reprend l'Exemple 6 en opérant à 10°C et en 10 faisant varier la nature du catalyseur de transfert de phase que l'on introduit dans une quantité de 0,01 mole/mole de méthacrylate de sodium.

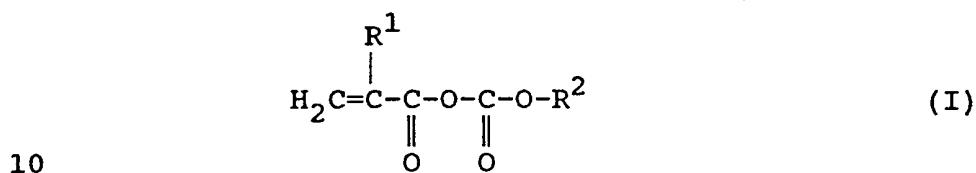
Les résultats sont rapportés dans le Tableau 3.

Tableau 3

	Exemple	12	13	14
15	Catalyseur de transfert de phase	(Bu) <sub>4</sub> P <sup>o</sup> Br <sup>o</sup>	(Bu) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> P <sup>o</sup> Cl <sup>o</sup>	(CH <sub>3</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>3</sub> N <sup>o</sup> Br <sup>o</sup>
	Rendement en produit final (par rapport au méthacrylate de sodium converti) (%)	94	97	99,5
20	Taux de conversion du méthacrylate de sodium supérieur à 98,5% après .....	4,5 h	3 h	1,5 h
	<u>Composition du produit final (% en poids)</u>			
25	• Anhydride carboéthoxy méthacrylique .....	94	94	96
	• Anhydride méthacrylique .....	4	6	3
	• $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ .....	2		1
30				

REVENDICATIONS

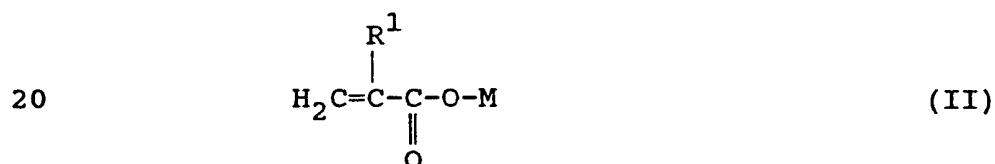
1 - Procédé de fabrication d'un anhydride (méth)acrylique de haute pureté, représenté par la formule 5 générale (I) :



dans laquelle :

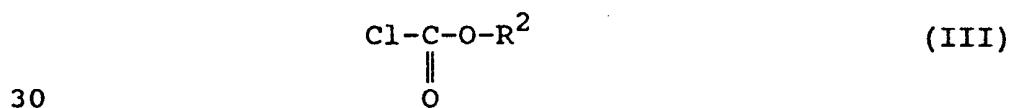
- $\text{R}^1$  représente  $\text{H}$  ou  $\text{CH}_3$  ; et
- $\text{R}^2$  représente un reste alkyle, alcényle, aryle, alkaryle ou aralkyle,

15 suivant lequel on fait réagir un (méth)acrylate alcalin de formule générale (II) :



dans laquelle :

- $\text{R}^1$  est tel que défini ci-dessus ; et
  - 25 -  $\text{M}$  est un métal alcalin,
- et un chloroformiate de formule générale (III) :



dans laquelle  $\text{R}^2$  est tel que défini ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on effectue ladite réaction en milieu aqueux et en l'absence d'amines, le rapport molaire chloroformiate (III)/(méth)acrylate alcalin (II) étant au 35 moins égal à 1,15.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction avec des composés (II) et (III) dans lesquels :

- $R^2$  est choisi parmi les restes alkyle en  $C_1-C_{40}$ , alcényle en  $C_2-C_{40}$ , phényle, phényl-(alkyle en  $C_1-C_{40}$ ) et (alkyl en  $C_1-C_{40}$ ) - phényle ; et
- M représente Na ou K.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé par le fait que le rapport molaire chloroformiate (III)/(méth)acrylate alcalin (II) est compris entre 1,15 et 2, de préférence entre 1,5 et 1,7.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'on conduit la réaction à une température comprise entre -10 et +30°C, de préférence entre +10 et +20°C.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que l'on prépare le (méth)acrylate alcalin (II) en solution aqueuse par neutralisation de l'acide (méth)acrylique par l'hydroxyde MOH, le rapport molaire MOH/acide (méth)acrylique étant compris entre 1 et 1,5 et le rapport pondéral eau/(méth)acrylate alcalin (II) étant compris entre 1,5 et 7, puis que l'on fait réagir le chloroformiate (III) sur le (méth)acrylate alcalin (II).

6 - Procédé selon la revendication 5, caractérisé par le fait que le rapport molaire MOH/acide (méth)acrylique (II) est compris entre 1 et 1,1, et le rapport pondéral eau/(méth)acrylate alcalin (II) est compris entre 1,5 et 2.

7 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait qu'on conduit la réaction entre le (méth)acrylate alcalin (II) et le chloroformiate (III) en présence d'un catalyseur de transfert de phase, dissous ou fixé sur un support polymérique et utilisé notamment à raison de 0,001 à 0,02 mole, en particulier de 0,005 à 0,01 mole, par mole de (méth)acrylate alcalin (II).

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le catalyseur de transfert de phase est

choisi parmi les sels d'ammonium quaternaires, les sels de phosphonium et les éthers-couronne.

9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'en fin de réaction, le mélange réactionnel biphasique ou bien triphasique si le catalyseur est fixé sur un support polymérique, est décanté à la température ambiante, avantageusement lavé avec de l'eau à la température ambiante, la phase organique contenant l'anhydride mixte (I) et l'excès de chloroformiate (III) étant ensuite étêtée sous vide à une température inférieure ou égale à 35°C.

10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on introduit dans le milieu réactionnel au moins un inhibiteur de polymérisation, à raison de 500 à 5000 ppm, en particulier de 500 à 1000 ppm, par rapport au carboxylate alcalin (II), ou à son précurseur acide (méth)acrylique.

11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que l'inhibiteur de polymérisation est choisi parmi l'éther méthylique de l'hydroquinone, l'hydroquinone, la phénothiazine, et le ditertiobutylparacrésol.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00164

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 IPC 6 C07C68/02 C07C69/96

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)

IPC 6 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 practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 11 33 727 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) cited in the application see column 1, line 30 - column 2, line 38 see column 3, line 1 - line 26 see column 3 - column 12; examples 1-3,5,7-14 see column 12; claims ----	1
A	US 3 718 675 A (GIULIANA C. TESORO) 27 February 1973 see column 3, line 38 - column 4, line 44 see column 8 - column 9; example 4 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in 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 document 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

12 May 1999

Date of mailing of the international search report

21/05/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

## Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 99/00164

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1133727	B	NONE	
US 3718675	A	27-02-1973	NONE

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 99/00164

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C07C68/02 C07C69/96

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)

CIB 6 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 réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	DE 11 33 727 B (FARBENFABRIKEN BAYER AKTIENGESELLSCHAFT) cité dans la demande voir colonne 1, ligne 30 - colonne 2, ligne 38 voir colonne 3, ligne 1 - ligne 26 voir colonne 3 - colonne 12; exemples 1-3,5,7-14 voir colonne 12; revendications ---	1
A	US 3 718 675 A (GIULIANA C. TESORO) 27 février 1973 voir colonne 3, ligne 38 - colonne 4, ligne 44 voir colonne 8 - colonne 9; exemple 4 -----	1



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



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

12 mai 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/05/1999

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, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Kinzinger, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 99/00164

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 1133727	B	AUCUN	
US 3718675	A	27-02-1973	AUCUN