

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

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
4 septembre 2008 (04.09.2008)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2008/104652 A2

(51) Classification internationale des brevets :
C07C 69/653 (2006.01) **C07C 67/14** (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01) **C07C 41/16** (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) **C07C 43/23** (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2008/050116

(22) Date de dépôt international :
25 janvier 2008 (25.01.2008)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0752963 30 janvier 2007 (30.01.2007) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420, rue d'Estienne
d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : **PAUL,**
Jean-Michel [FR/FR]; 87b, rue Georges Ducrocq,
F-57070 Metz (FR). **TONNELIER, Boris** [FR/FR]; 14A,
rue du Stade, F-57880 Guerting (FR).

(74) Mandataire : **BONNEL, Claudine;** **ARKEMA**
FRANCE, DRD / Département Propriété Industrielle,
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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PG, PH, PL,
PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY,
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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL,
NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Déclaration en vertu de la règle 4.17 :

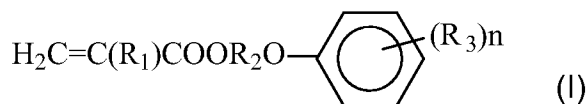
— relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un
brevet (règle 4.17.ii)

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée
dès réception de ce rapport

(54) Title: PROCESS FOR SYNTHESIZING POLYHALOPHENOXYALKYL (METH)ACRYLATES

(54) Titre : PROCEDE DE SYNTHESE DE (METH)ACRYLATES DE POLYHALOGENOPHENOXYALKYLE



(57) Abstract: The present invention relates to a process
for synthesizing (meth)acrylic ester monomers compris-
ing a polyhalophenyl function, more particularly to poly-
halophenoxyalkyl (meth)acrylates of formula (I) in which
R₁ is a hydrogen atom or a methyl radical, R₂ is a linear or
branched alkylene radical containing from 2 to 20 carbon
atoms, R₃ is a halogen and n is an integer ranging from 1

to 3. These monomers can be used as polymerizable plasticizers or as comonomers for preparing polymers in the optical data storage
field.

(57) Abrégé : La présente invention porte sur un procédé de synthèse de monomères esters (méth)acryliques comportant une fonc-
tion polyhalogénophényle, plus particulièrement sur des (méth)acrylates de polyhalogénophénoxyalkyle de formule (I) dans laquelle
R₁ est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R₂ est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de
carbone, R₃ est un halogène et n est un entier allant de 1 à 3. Ces monomères sont utilisables comme plastifiants polymérisables ou
comme co-monomères pour préparer des polymères dans le domaine du stockage optique de données.

WO 2008/104652 A2

PROCEDE DE SYNTHESE DE (METH)ACRYLATES DE POLYHALOGENOPHENOXYALKYLE

La présente invention porte sur un procédé de synthèse de monomères
5 esters (méth)acryliques comportant une fonction polyhalogénophényle,
comprenant une étape intermédiaire de préparation d'un alcool précurseur. Ces
monomères sont particulièrement intéressants comme plastifiants
polymérisables ou dans le domaine du stockage optique de données.

Dans le cadre de l'invention, sous le terme (méth)acrylique ou
10 (méth)acrylate, on entend les dérivés de l'acide acrylique ou de l'acide
méthacrylique.

Par souci de simplification, le terme polyhalogénophényle inclut le terme
monohalogénophényle.

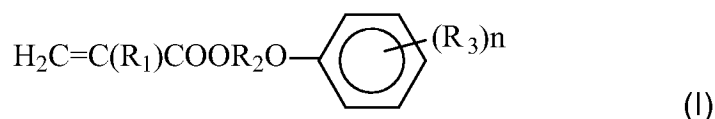
Selon la demande internationale WO 2007/010519, des méthacrylates
15 de dichloro- ou trichloro-phénolate de propyle sont utilisés comme co-
monomères pour l'obtention de copolymères utilisables pour le stockage
optique de données. Ce document ne fournit aucune indication concernant la
préparation de tels monomères.

Dans le document US 2,362,189, le méthacrylate de 2-chlorophénoxy-
20 éthanol est obtenu par réaction de l'acide méthacrylique avec le 2-
chlorophénoxy-éthanol en milieu solvant.

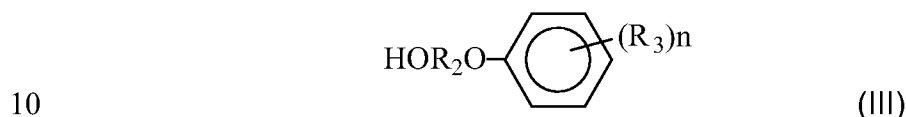
Dans l'article de Llyod C. Felton and al., Journal of Organic Chemistry
vol.12, n°2, pages 298-302, datant de 1947, relatif à l'utilisation d'éthers
phénoliques halogénés comme composés fongicides, des phénoxyéthanols
25 sont préparés en milieu aqueux basique à partir de phénol et de chlorhydrine
d'éthylène.

La Demanderesse a maintenant mis au point un procédé de synthèse de
(méth)acrylate de polyhalogénophénoxyalkyle comprenant une étape
intermédiaire de préparation de l'alcool précurseur de type
30 hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle.

Plus particulièrement, l'invention se rapporte à un procédé de préparation de (méth)acrylate de polyhalogénophénoxyalkyle répondant à la formule (I) :



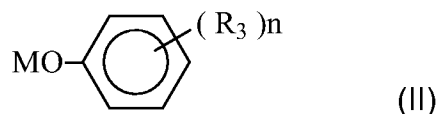
- 5 dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de carbone, R_3 est un halogène et n est un entier allant de 1 à 3, comprenant une première étape a) de préparation d'un hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III) :



dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de carbone, R_3 est un halogène et n est un entier allant de 1 à 3, suivie d'une étape b) d'acrylation du composé de formule (III).

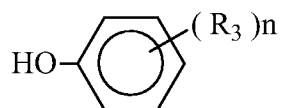
- Dans le procédé selon l'invention, le composé de formule (III) est utilisé
15 comme intermédiaire pour la synthèse du composé de formule (I).

Le procédé selon l'invention, s'effectue à partir de polyhalogénophénolate de métal alcalin répondant à la formule (II) :



- dans laquelle R_3 est un halogène tel que chlore ou brome, n un entier allant de
20 1 à 3, M est un métal alcalin tel que sodium ou potassium.

Le composé de formule (II) est disponible commercialement, ou il peut être obtenu à partir de polyhalogénophénol :



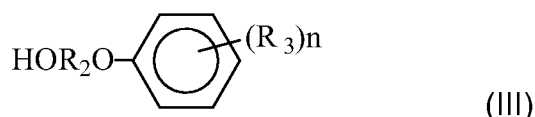
et d'un hydroxyde de métal alcalin ou d'un métal alcalin.

- 25 De préférence, R_3 est le chlore et n est égal à 3.

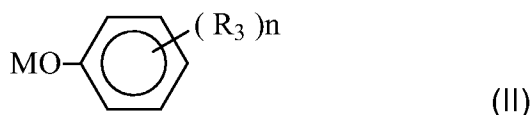
Le procédé selon l'invention comporte deux étapes, une étape a) et une étape b).

Etape a)

La première étape a) consiste à préparer un hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III) :



- 5 dans laquelle R_2 , R_3 et n ont les définitions précitées, par réaction de substitution entre un polyhalogénophénolate de métal alcalin de formule (II) :



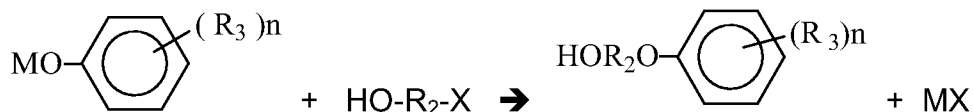
dans laquelle R_3 , n et M ont les définitions précitées, et un hydroxyalkylhalogéné (ou halogénoalcool) répondant à la formule (IV) :



dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de carbone et X est un halogène tel que chlore ou brome.

La réaction de substitution s'effectue selon la synthèse de Williamson selon le mécanisme suivant :

15



- Comme exemples non limitatifs de polyhalogénophénolate de métal alcalin (II) pouvant convenir dans le procédé selon l'invention, on peut citer le 2-chlorophénolate de sodium, le 2,4-dichlorophénolate de sodium, le 2,4,5-trichlorophénolate de sodium, le 2,4,6-trichlorophénolate de sodium, ou le 2,4,6-trichlorophénolate de potassium. De préférence, le composé (II) est le 2,4,6-trichlorophénolate de sodium.
- 20

- Comme exemples non limitatifs d'halogénoalcool (IV), on peut citer ceux pour lesquels le radical R_2 comporte de 2 à 8 atomes de carbone, notamment le 2-chloro 1-éthanol, le 2-bromo 1-éthanol, le 3-chloro 1-propanol, le 3-bromo 1-propanol, le 4-chloro 1-butanol, le 4-bromo 1-butanol, le 6-chloro 1-hexanol, le 6-bromo 1-hexanol, le 8-chloro 1-octanol, ou le 8-bromo 1-octanol. De préférence, le composé (IV) est le 3-chloro 1-propanol.
- 25

La réaction de substitution entre le phénolate (II) et l'halogénoalcool (IV) peut être mise en oeuvre en milieu totalement aqueux ou en milieu solvant organique. Comme exemples de solvants, on peut citer notamment le cyclohexane, le dichlorométhane, l'hexane, l'heptane, l'acétonitrile, le diméthylformamide. De préférence, la réaction est mise en œuvre en milieu aqueux.

La réaction de substitution peut se faire en présence d'un iodure alcalin et/ou d'un catalyseur de transfert de phase. Dans ce cas, la quantité d'iodure alcalin tel que INa ou IK est généralement comprise entre 0,01 et 0,3 mole, de préférence entre 0,01 et 0,1 mole par mole de phénolate (II). Le catalyseur de transfert de phase est utilisé quant à lui à raison de 0,1 à 0,5 mole, de préférence de 0,1 à 0,3 mole par mole de phénolate (II).

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

A titre d'exemples de sels d'ammonium quaternaires $(R_4)(R_5)(R_6)(R_7)N^+Y^-$, on peut citer ceux pour lesquels R_4 à R_7 , identiques ou différents, représentent chacun un radical alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 40 atomes de carbone, de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, ou un radical aryle ou arylalkyle et Y représente Cl, Br, I, OH, ou HSO_4 . Comme exemples de sels d'ammonium pouvant convenir dans le procédé selon l'invention, on peut citer notamment le chlorure de tétra méthyl ammonium, le chlorure de benzyl triméthyl ammonium, le chlorure de benzyl tri-n-butyl ammonium, le bromure de tétra-n-butyl ammonium.

A titre d'exemple de sels de phosphonium, on peut citer le chlorure de tétrabutyl phosphonium $(C_4H_9)_4P^+ Cl^-$, ou le bromure de tétrabutyl phosphonium $(C_4H_9)_4P^+ Br^-$.

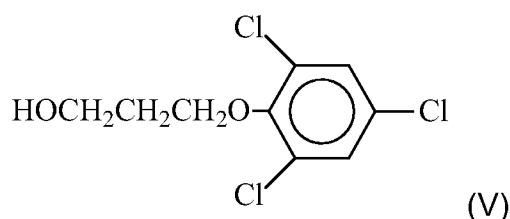
A titre d'exemples d'éthers-couronne, on peut citer le 18-crown-6 et le dibenzoyl-18-crown-6.

La réaction de substitution est mise en œuvre en mélangeant sous agitation le phénolate (II) et l'halogénoalcool (IV) dans des proportions molaires (IV) / (II) allant de 1/1 à 2/1, préférentiellement de 1/1 à 1,5/1, plus

particulièrement de 1/1 à 1,1/1. Le mélange est maintenu sous agitation pendant une durée de 1 à 5 heures à une température comprise entre 20°C et 130°C et préférentiellement entre 50°C et 105°C.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la réaction de substitution est effectuée en milieu aqueux, l'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle formé (III) pouvant alors se séparer de la phase aqueuse contenant l'halogénure de métal alcalin MX par simple décantation à chaud, par exemple à une température comprise entre 80°C et 100°C, ou par filtration après cristallisation à température ambiante. Des étapes de purification peuvent être mises en œuvre ensuite, notamment lavage à l'eau, recristallisation dans un solvant organique tels que par exemple de façon non limitative, le cyclohexane ou l'heptane, séchage sous vide.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le polyhalogénophénolate de métal alcalin (II) est le 2,4,6-trichlorophénolate de sodium et l'halogénoalcool (IV) est le 3-chloro 1-propanol, le composé (III) formé étant l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle correspondant à la formule (V) :



20 Etape b)

L'étape b) consiste à effectuer une réaction d'acrylation sur l'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III) préparé dans l'étape a), pour obtenir le (méth)acrylate de polyhalogénophénoxyalkyle répondant à la formule (I). Par réaction d'acrylation, on entend une réaction qui permet d'obtenir à partir d'un alcool, tel que l'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III), un ester (méth)acrylique de cet alcool.

La réaction d'acrylation de l'alcool peut se faire par transestérification à l'aide d'un ester (méth)acrylique léger, par réaction d'un anhydride d'acide (méth)acrylique, ou par réaction d'un chlorure d'acide (méth)acrylique.

Les conditions de mise en œuvre de ces différentes réactions sont bien connues de l'homme du métier.

Lorsqu'on effectue la réaction de l'étape b) par transestérification, on fait réagir l'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III) avec un ester
5 (méth)acrylique léger (VI), en présence d'un catalyseur de transestérification.

Par esters (méth)acryliques légers (VI), on entend les (méth)acrylates d'alkyle pour lesquels la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comporte de 1 à 4 atomes de carbone, notamment l'acrylate de méthyle, le méthacrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle ou le méthacrylate d'éthyle.

10 Le rapport molaire entre l'ester (méth)acrylique léger (VI) et l'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle (III) est généralement compris entre 2/1 et 20/1, et de préférence entre 5/1 et 10/1.

Le catalyseur de transestérification est choisi parmi les alcoolates de métaux alcalins ou alcalino-terreux, tels que les alcoolates de sodium,
15 magnésium, lithium, calcium, les hydroxydes de lithium, les carbonates de lithium, césium, calcium, les alcoolates de titane, les acétylacétonates de zirconium, calcium, lithium, les dérivés de l'étain tel que par exemple l'oxyde de dibutylétain, les distannoxanes tels que par exemple le tétrabutyldichloro distannoxane et ses homologues.

20 Le catalyseur de transestérification est généralement utilisé à raison de 10^{-2} à 10^{-3} mole par mole d'hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle (III).

La synthèse effectuée au cours de l'étape b) par estérification avec un anhydride (méth)acrylique se fait préférentiellement en présence d'un catalyseur d'acylation, par exemple le 1-méthylimidazole, la N,N diméthyl-4-
25 pyridinamine, la 4-(4-méthyl-1pipéridinyl)pyridine, la triéthylamine, les acides de Lewis type $ZnCl_2$ ou $AlCl_3$, les acides sulfoniques sur supports minéraux ou polymériques tels que les résines sulfoniques.

La synthèse effectuée au cours de l'étape b) par réaction avec le chlorure d'acide (méth)acrylique se fait préférentiellement en présence d'une
30 amine, telle que la triéthylamine, pour neutraliser l'acide chlorhydrique formé.

Quel que soit le mode de synthèse mis en œuvre dans l'étape b), il est nécessaire d'effectuer la synthèse en présence d'inhibiteurs de polymérisation

pris seuls ou en mélange parmi les composés suivants : composés phénoliques de type hydroquinone, éther monométhylque d'hydroquinone (EMHQ), diterbutyl para crésol, TOPANOL A TM, composés aminés tels que la phénothiazine, composés nitroxyl tels que le 4-OH TEMPO, le 4-OXO TEMPO.

- 5 Les inhibiteurs de polymérisation sont utilisés à raison de 100 à 5000 ppm par rapport au mélange de réactifs et préférentiellement entre 200 et 2000 ppm.

La stabilisation est renforcée en faisant buller de l'air dans le milieu réactionnel durant toute la synthèse. On utilise préférentiellement de l'air appauvri à 8% vol O₂.

Un mode de réalisation préféré de l'étape b) consiste à effectuer l'acrylation par transestérification avec le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle.

Un mode de réalisation préféré du procédé selon l'invention consiste à préparer le méthacrylate de 2,4,6 trichlorophénoxypropyle ou l'acrylate de 2,4,6 trichlorophénoxypropyle par transestérification entre le méthacrylate de méthyle ou l'acrylate d'éthyle, respectivement, et l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle (V).

Le procédé selon l'invention est particulièrement avantageux du fait de sa simplicité de mise en œuvre ; il permet d'obtenir le produit recherché avec des rendements supérieurs à 80% par rapport au phénolate alcalin et comportant une quantité mineure de sous-produits tels que trichlorophénol et hydroxypolyhalogénophénolate. Il génère peu d'effluents lesquels sont, pour des rejets aqueux, faciles à traiter et à recycler.

25 Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, l'ensemble des étapes du procédé est réalisé en milieu liquide sans aucune séparation de solide, le composé intermédiaire (III) étant séparé en phase liquide par décantation après différentes étapes successives de neutralisation et lavages à chaud. Ce mode de réalisation présente des avantages en termes de simplification de mise en œuvre du procédé, notamment pour l'étape b) où les réactifs sont directement en phase liquide.

Les (méth)acrylates de polyhalogénophénoxyalkyle de formule (I), obtenus selon le procédé de l'invention sont utilisables comme plastifiants polymérisables.

Les (méth)acrylates de polyhalogénophénoxyalkyle de formule (I),
5 obtenus selon le procédé de l'invention peuvent être utilisés également comme co-monomères pour préparer des polymères utilisables comme supports de stockage optique de données.

Les exemples ci-après illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

10

Exemples :

Dans les exemples, les pourcentages sont exprimés en pourcentages massiques.

Les méthodes d'analyse suivantes ont été utilisées :

- 15 - Couplage GC/MS pour identification des composés : Appareil Finnigan Trace MS - Colonne : CP Sil 19 (Longueur : 50m - Diamètre intérieur : 0,25 -Epaisseur de film :0.2µm) – Température : Colonne : 60°C; 6°C/mn jusqu'à 240°C pendant 60mn - Injecteur : 250°C – Débit du gaz vecteur Helium : pression 20 psi, Split : 1/100 - Volume injecté : 1µl -
20 Détection : Impact électronique (70eV).

Les masses moléculaires ont été confirmées par Ionisation Chimique par NH₃.

- Analyse HPLC pour détermination de la pureté : Appareillage Waters 2695 avec détecteur à barrette de diode module 996 – Longueur d'onde
25 205 nm – Colonne C30 DEVELOSIL RP AQUEOUS (5microns, 4.6*250 mm) - Débit 1ml/mn – Gradient d'élution avec solvant A (H₂O + 1 ml/l H₃PO₄ à 85%) et solvant B (Acétonitrile + 1 ml/l H₃PO₄ à 85%).

Exemple 1 :

Dans un réacteur chauffé par circulation d'huile thermostatée dans une
30 double enveloppe et agité à l'aide d'un agitateur type ancre, surmonté d'un condenseur, on charge :

- 152,4 g de 3-chloro 1- propanol

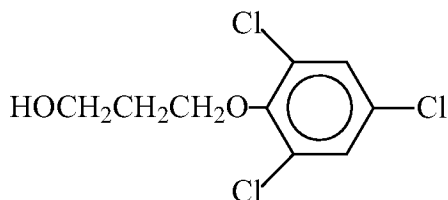
- 350,6 g de 2,4,6-trichlorophénolate de sodium

- 351,4 g d'eau

On chauffe le mélange à 100°C pendant 5h sous agitation.

On arrête ensuite l'agitation et le mélange décante en deux phases. On
5 sépare les deux phases à 85°C. La phase supérieure qui contient le chlorure
de sodium pèse 436 g. La phase inférieure qui constitue la phase organique
pèse 405 g.

La phase organique est reprise avec 203 g d'eau et refroidie à température
ambiante. Il se forme un précipité qui est séparé des eaux-mères par
10 filtration. Après lavage à l'eau et recristallisation dans du cyclohexane et
séchage, on récupère 310 g d'un solide blanc qui fond à 71°C. L'analyse
effectuée par couplage GC/MS indique que ce solide correspond à de
l'hydroxy 2,4,6 trichlorophénolate de propyle (pic à 34 mn) :



15 avec une pureté déterminée par HPLC de 99,6 %.

Exemple 2 :

Dans un réacteur agité chauffé par circulation d'huile thermostatée dans une
double enveloppe, et surmonté d'une colonne à distiller avec condenseur de
20 tête, tête de reflux, séparateur à vide, recettes et pièges, on charge :

- 182 g d'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle obtenu selon l'exemple
1

- 814,2 g de méthacrylate de méthyle

- 1,01 g d'éther monométhyle d'hydroquinone (EMHQ), soit 1000 ppm
25 par rapport à la charge.

Le rapport molaire ester/alcool correspond à 11,4/1.

Durant toute la durée de la synthèse, on maintient un bullage d'air au sein
du mélange réactionnel afin de favoriser l'action de l'inhibiteur de
polymérisation EMHQ.

Le mélange est séché en éliminant les traces d'eau par distillation azéotropique avec le méthacrylate de méthyle sous une pression de $0,7 \cdot 10^5$ Pa à une température du réacteur de 85-91°C, la masse de la fraction de séchage correspondant à 184 g.

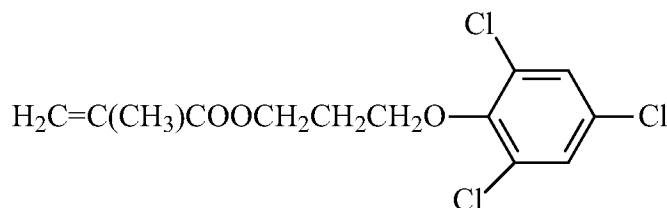
- 5 Après ajout de 85 g de méthacrylate de méthyle, afin d'ajuster le rapport molaire ester/alcool à 10/1, on introduit 1,651 g (soit 0,005 mole/mole d'alcool) d'acétylacétonate de zirconium comme catalyseur. On effectue la réaction en maintenant la température dans le réacteur à 90°C en ajustant la pression. Le méthanol formé est éliminé au fur et à mesure de sa formation sous forme d'un azéotrope méthacrylate de méthyle/méthanol.

10 Le suivi de l'avancement de la réaction est effectué par l'analyse de la fraction distillée.

Après 4h de mise en réaction à 90°C, la conversion de l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle est totale.

- 15 L'excès de méthacrylate de méthyle est éliminé par distillation sous vide sous une pression de $64 \cdot 10^3$ Pa à $2,8 \cdot 10^3$ Pa.

Après une évaporation finale d'une heure sous fort bullage d'air à 90°C, le mélange réactionnel brut est refroidi à température ambiante et filtré. On récupère 212 g d'un liquide légèrement jaune limpide. L'analyse effectuée par couplage GC/MS confirme qu'il s'agit de méthacrylate de 2,4,6 trichlorophénoxypropyle (pic à 40,5 mn) :



avec une pureté chromatographique de 98,6%.

25 Exemples 3 à 6 :

L'exemple 2 est répété en remplaçant l'acétylacétonate de zirconium par les catalyseurs suivants : carbonate de césium, oxyde de dibutylétain, titanate d'éthyle, résine Amberlyst 15.

Ces catalyseurs conduisent tous à une conversion totale de l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle, et formation du méthacrylate de 2,4,6 trichlorophénoxypropyle.

5 Exemple 7 :

On utilise le mode opératoire de l'exemple 2 en remplaçant le méthacrylate de méthyle par de l'acrylate d'éthyle.

Dans le réacteur, on charge :

10 - 180,3 g d'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle obtenu selon l'exemple 1

- 809 g d'acrylate d'éthyle

- 0,995 g d'EMHQ, soit 1000 ppm par rapport à la charge.

Le mélange est séché sous une pression de $0,7 \cdot 10^5$ Pa à une température comprise entre 85 et 90°C.

15 Après séchage, on ajoute 43,4 g d'acrylate d'éthyle afin d'ajuster le rapport molaire ester/alcool à 10/1.

On introduit alors 2,63 g d'acétylacétonate de zirconium, soit 0,007 mole/mole d'alcool.

20 La température du milieu réactionnel est maintenue à 90°C en ajustant la pression.

L'éthanol formé est éliminé au fur et à mesure de sa formation sous forme d'un azéotrope acrylate d'éthyle/éthanol.

Le suivi de l'avancement de la réaction est effectué par l'analyse de la fraction distillée.

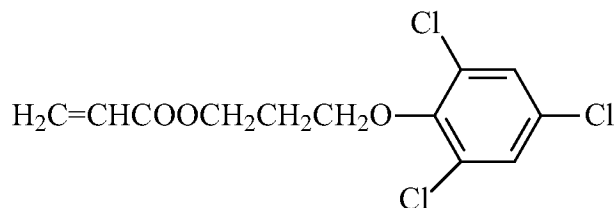
25 Après 3h de mise en réaction à 90°C, la conversion de l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle est totale.

L'excès d'acrylate d'éthyle est éliminé par distillation sous vide sous une pression de $68 \cdot 10^3$ Pa à $2,8 \cdot 10^3$ Pa.

30 Après une évaporation finale d'une heure sous fort bullage d'air à 90°C, le mélange réactionnel brut est refroidi à température ambiante et filtré.

On obtient 211 g de produit solide qui cristallise à température ambiante.

Les analyses effectuées par couplage GC/MS montrent qu'il s'agit d'acrylate de 2,4,6-trichlorophénolate de propyle :



5 Exemple 8 :

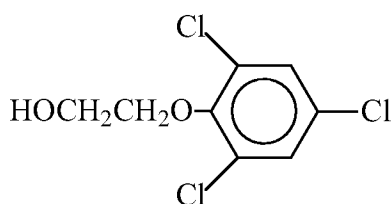
Dans un réacteur chauffé par circulation d'huile thermostatée dans une double enveloppe et agité à l'aide d'un agitateur type ancre, surmonté d'un condenseur, on charge :

- 183 g de 2-chloro 1- éthanol
- 10 - 366,2 g de 2,4,6-trichlorophénolate de sodium
- 352 g d'eau

On chauffe le mélange à 103°C pendant 5h sous agitation.

- On arrête ensuite l'agitation et le mélange décante en deux phases. On sépare les deux phases à 75°C. La phase supérieure qui contient le chlorure de sodium pèse 473 g. La phase inférieure qui constitue la phase organique
- 15 pèse 408 g. Le rendement massique est de 97,8%.

L' hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate d'éthyle de formule



- 20 cristallise à température ambiante sous la forme d'un solide blanc.

Il est recristallisé dans du cyclohexane. On récupère en final 283 g de solide pur avec un rendement de 87,8 %.

- Dans un réacteur agité chauffé par circulation d'huile thermostatée dans une double enveloppe, et surmonté d'une colonne à distiller avec condenseur de tête, tête de reflux, séparateur à vide, recettes et pièges, on charge :
- 25

- 219,4 g d'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate d'éthyle obtenu précédemment

- 548,6 g de méthacrylate de méthyle
- 0,77 g d'éther monométhyle d'hydroquinone (EMHQ), soit 1000 ppm par rapport à la charge.

Le rapport molaire ester/alcool correspond à 6/1.

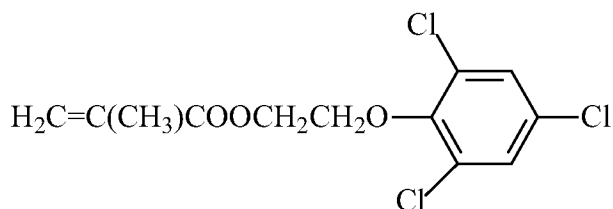
- 5 Durant toute la durée de la synthèse, on maintient un bullage d'air (0,2 l/h) au sein du mélange réactionnel afin de favoriser l'action de l'inhibiteur de polymérisation EMHQ.

- Le mélange est séché en éliminant les traces d'eau par distillation azéotropique avec le méthacrylate de méthyle sous une pression de $0,7 \cdot 10^5$ Pa à une température du réacteur de 85-91°C, la masse de la fraction de séchage correspondant à 94,8 g. Après ajout de 13,4 g de méthacrylate de méthyle, afin d'ajuster le rapport molaire ester/alcool à 5,1/1, on introduit 3,7 g (soit 0,008 mole/mole d'alcool) d'acétylacétonate de zirconium comme catalyseur. On effectue la réaction en maintenant la température dans le
- 10
- 15 réacteur à 90°C en ajustant la pression. Le méthanol formé est éliminé au fur et à mesure de sa formation sous forme d'un azéotrope méthacrylate de méthyle/méthanol. Le suivi de l'avancement de la réaction est effectué par l'analyse de la fraction distillée.

- Après 5h de mise en réaction à 90°C, la conversion de l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate d'éthyle est totale.
- 20

L'excès de méthacrylate de méthyle est éliminé par distillation sous vide sous une pression de $64 \cdot 10^3$ Pa à $2,8 \cdot 10^3$ Pa.

- Après refroidissement on obtient 245 g de solide blanc dont l'analyse effectuée par GC/MS indique qu'il s'agit de méthacrylate de 2,4,6-trichlorophénolate d'éthyle :
- 25



Exemple 9 :

Dans le réacteur de l'exemple 1, on charge :

- 150 g de 3-chloro 1-propanol
- 396,2 g de 2,4,6-trichlorophénolate de sodium
- 210 g d'eau

5 On chauffe le mélange sous agitation pendant 6h à une température comprise entre 100 et 105°C.

On arrête l'agitation et on laisse le milieu décanter à chaud (à une température comprise entre 100 et 105°C). La décantation est rapide (moins de 30 secondes).

10 On sépare les deux phases. La phase aqueuse (phase supérieure) est éliminée).

On introduit 250 ml de soude 0,5 M dans la phase organique inférieure précédemment récupérée.

On laisse sous agitation pendant 5 min à 80°C.

15 On arrête ensuite l'agitation et on laisse le mélange décanter à 80°C. La décantation est rapide (moins de 30 secondes).

On sépare les phases et on élimine comme précédemment la phase supérieure (phase aqueuse).

On neutralise la phase organique restante avec 250 ml de soude 0,5 M ; on agite et on laisse décanter comme précédemment.

20 Après décantation et élimination de la phase aqueuse supérieure, on lave trois fois la phase organique inférieure avec de l'eau pure (210 ml d'eau à chaque lavage - agitation pendant 5 min à 80°C - décantation à 80°C).

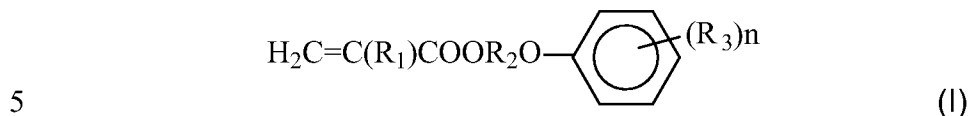
25 La phase organique lavée récupérée en final est limpide et légèrement colorée en orange ; elle est constituée d'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle à plus de 98% de pureté.

L'alcool ainsi produit est maintenu liquide à une température de 80°C, puis soumis à une réaction de transestérification avec du méthacrylate de méthyle dans les conditions de l'exemple 2.

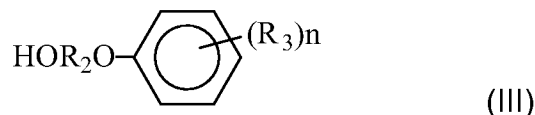
30 Le méthacrylate de 2,4,6 trichlorophénoxypropyle correspondant à l'exemple 2 est obtenu avec une pureté supérieure à 98%.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un (méth)acrylate de polyhalogénophénoxyalkyle répondant à la formule (I) :



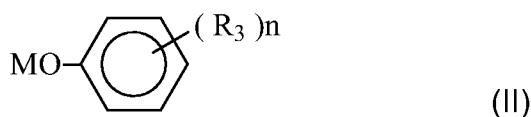
dans laquelle R_1 est un atome d'hydrogène ou un radical méthyle, R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de carbone, R_3 est un halogène et n est un entier allant de 1 à 3, comprenant une première étape a) de préparation d'un
10 hydroxypolyhalogénophénolate d'alkyle de formule (III) :



dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à 20 atomes de carbone, R_3 est un halogène et n est un entier allant de 1 à 3, suivie d'une étape b) d'acrylation du composé de formule (III).

15

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée par réaction de substitution entre un polyhalogénophénolate de métal alcalin de formule (II) :



20 dans laquelle R_3 est un halogène, n est un entier allant de 1 à 3 et M est un métal alcalin tel que sodium ou potassium, et un halogénoalcool répondant à la formule (IV) :



dans laquelle R_2 est un radical alkylène, linéaire ou ramifié comportant de 2 à
25 20 atomes de carbone et X est un halogène tel que chlore ou brome.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport molaire entre le polyhalogénophénolate de métal alcalin (II) et l'halogénoalcool (IV) va de 1/1 à 2/1, de préférence de 1/1 à 1,5/1.
- 5 4. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le polyhalogénophénolate de métal alcalin (II) est le 2-chlorophénolate de sodium, le 2,4-dichlorophénolate de sodium, le 2,4,5-trichlorophénolate de sodium, le 2,4,6-trichlorophénolate de sodium, ou le 2,4,6-trichlorophénolate de potassium.
- 10 5. Procédé selon la revendication 2 ou 3, caractérisé en ce que le composé de formule (IV) comporte de 2 à 8 atomes de carbone.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le composé de formule (IV) est le 2-chloro 1-éthanol, le 2-bromo 1-éthanol, le 3-chloro 1-propanol, le 3-bromo 1-propanol, le 4-chloro 1-butanol, le 4-bromo 1-butanol, le 6-chloro 1-hexanol, le 6-bromo 1-hexanol, le 8-chloro 1-octanol, ou le 8-bromo 1-octanol.
- 15 7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en milieu totalement aqueux.
- 20 8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en milieu solvant organique.
- 25 9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée en présence d'un iodure alcalin et/ou d'un catalyseur de transfert de phase.
- 30 10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'hydroxy 2,4,6-trichlorophénolate de propyle est préparé dans l'étape a) à partir du 2,4,6-trichlorophénolate de sodium et du 3-chloro 1-propanol.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape b) consiste à effectuer une transestérification entre le composé de formule (III) et un (méth)acrylate d'alkyle dans lequel la chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée comporte de 1 à 4 atomes de carbone, en
5 présence d'un catalyseur de transestérification.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que l'étape b) consiste à faire réagir le composé de formule (III) avec un anhydride ou un chlorure d'acide (méth)acrylique.
10

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est le (méth)acrylate de 2,4,6-trichlorophénoxypropyle.
15

