

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 473**

51 Int. Cl.:

C07C 51/50 (2006.01)
C07C 67/62 (2006.01)
C07C 57/03 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C07C 69/533 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2009** **PCT/GB2009/050523**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.11.2009** **WO09141641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009** **E 09750119 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2280923**

54 Título: **Producción de ácidos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos**

30 Prioridad:

22.05.2008 GB 0809332

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2017

73 Titular/es:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cumberland House, 15-17 Cumberland Place
Southampton, Hampshire SO15 2BG, GB

72 Inventor/es:

JOHNSON, DAVID WILLIAM y
MORRIS, TREVOR HUW

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 607 473 T3

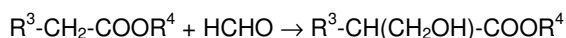
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Producción de ácidos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos

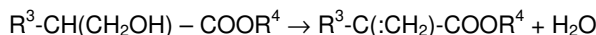
- 5 Esta invención se refiere a la producción de ácidos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos, particularmente ácidos alcacrílicos o (alc)acrilatos de alquilo tales como ácido metacrílico o (met)acrilatos de alquilo y, en particular, a la purificación de dicho producto de éster o ácido durante tal producción.

- 10 Tales ácidos o ésteres pueden prepararse haciendo reaccionar un ácido alcanoico (o éster) de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$, en donde R^3 y R^4 son, cada uno independientemente, un sustituyente adecuado conocido en la técnica de compuestos acrílicos tal como hidrógeno o un grupo alquilo, especialmente un grupo alquilo inferior que contiene, por ejemplo, 1-4 átomos de carbono, con una fuente de metileno adecuada, por ejemplo, una fuente de formaldehído. Por tanto, por ejemplo, pueden prepararse ácido metacrílico o ésteres alquílicos del mismo, especialmente metacrilato de metilo, mediante la reacción catalítica de ácido propiónico o el correspondiente éster alquílico, por ejemplo, propionato de metilo, con formaldehído como fuente de metileno según la secuencia de reacción 1:



20

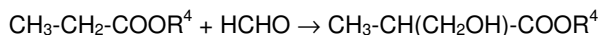
y



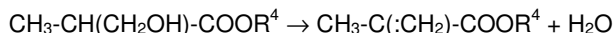
Secuencia 1

25

Un ejemplo de la secuencia de reacción 1 es la secuencia de reacción 2:



30



Secuencia 2

- 35 Normalmente se efectúa la reacción a una temperatura elevada, habitualmente en el intervalo de 250-400°C, utilizando un catalizador básico. Cuando el producto deseado es un éster, la reacción se lleva a cabo preferiblemente en presencia del alcohol relevante con el fin de minimizar la formación del correspondiente ácido a través de la hidrólisis del éster. También por conveniencia, a menudo es deseable introducir el formaldehído en forma de formalina. Por tanto, para la producción de metacrilato de metilo, la mezcla de reacción alimentada al catalizador consistirá generalmente en propionato de metilo, metanol, formaldehído y agua.

40

Convencionalmente, se ha producido metacrilato de metilo industrialmente por medio de la denominada ruta de acetona-cianohidrina. El proceso es intensivo en cuanto a capital y produce metacrilato de metilo a un coste relativamente alto.

- 45 La corriente de producto MMA de la ruta de acetona-cianohidrina tiene un tono amarillo no deseado y otras impurezas. Sin embargo, éstas pueden eliminarse satisfactoriamente mediante compuestos de diamino o poliamino tales como N,N-dietilentriamina (DETA) u orto-fenilendiamina. Un nuevo proceso comercial mejorado para la producción de MMA utiliza una reacción catalizada entre propionato de metilo y formaldehído tal como se mencionó anteriormente. Desafortunadamente, este proceso también produce un tono amarillo. Sorprendentemente, se

50

El documento US 2105284 se refiere al uso de estabilizadores para ésteres o ácidos insaturados, la hidroquinona es un estabilizador preferido debido a que se evita la alteración del color provocada por otros estabilizadores tales como cresoles. El documento DE 4430086 se refiere a la estabilización del color de inhibidores mediante ácidos organofosfóricos que de lo contrario pueden alterar el color de ésteres o ácidos insaturados a lo largo del tiempo.

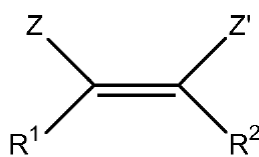
55

Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de producción para la fabricación de ácidos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos, mediante la reacción de un ácido alcanoico, o éster de un ácido alcanoico, de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$ en donde R^3 y R^4 son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo, en presencia de un sistema de catalizador para producir dicho producto de éster o ácido etilénicamente insaturado caracterizado porque el producto de éster o ácido se pone en contacto posteriormente con un dienófilo para eliminar de ese modo la alteración del color del mismo.

60

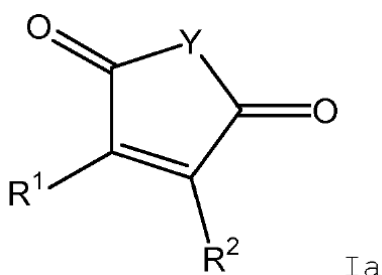
Preferiblemente, el dienófilo es un compuesto de fórmula I

65



I

en la que se selecciona Z del grupo que consiste en -C(O)Y, -CN, -NO₂ o halo, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, hetero, -OR, halo o arilo, en los que R, R¹ y R² representan, independientemente, hidrógeno, alquilo o arilo y hetero representa N, S u O, heteroátomos que pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más de los grupos que consisten en hidrógeno, alquilo, -OR, arilo, aralquilo o alcarilo, en el que R es tal como se definió para Y anteriormente; Z' puede ser uno cualquiera de los grupos seleccionados para Z anteriormente o puede ser adicionalmente hidrógeno, alquilo, arilo o hetero; o Z y Z' pueden ser, juntos, -C(O)Y(O)C- de modo que el dienófilo forma un grupo cíclico de fórmula Ia



Ia

en la que R¹ y R² son tal como se definieron anteriormente, Y es hetero tal como se definió anteriormente o Y representa un grupo alquilenos de fórmula -(CH₂)_s- en la S es 1, 2 ó 3, preferiblemente 1.

La reacción de la presente invención podrá ser una reacción discontinua o continua y el posterior contacto con el dienófilo puede tener lugar antes y/o después de otras etapas de tratamiento posteriores. Sin embargo, normalmente el producto en bruto se separa sustancialmente de los reactivos antes de ponerse en contacto con el dienófilo. En un proceso continuo de la presente invención, el producto puede estar presente en una corriente de producto que se pone en contacto con el dienófilo después haberse efectuado la reacción en un recipiente de reacción adecuado según el primer aspecto.

El proceso de la invención es particularmente adecuado en la fabricación de ácido(alc C₀₋₈)acrílico) o (alc C₀₋₈)acrilatos de alquilo, preferiblemente ácido metacrílico o especialmente metacrilato de metilo, en cuyos casos el ácido alcanico o éster es ácido propiónico o propionato de metilo respectivamente. En particular, el proceso es particularmente adecuado para la reacción de un ácido alcanico o éster del mismo con una fuente de metileno o etileno, tal como una fuente de formaldehído en presencia de un sistema de catalizador.

El término "alquilo" cuando se utiliza en el presente documento significa, a menos que se especifique otra cosa, alquilo C₁ a C₁₀ e incluye grupos metilo, etilo, etenilo, propilo, propenilo, butilo, butenilo, pentilo, pentenilo, hexilo, hexenilo y heptilo, preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden ser, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, cíclicos, acíclicos o parte cíclicos/acíclicos, no sustituidos, sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -NR²³R²⁴, -C(O)NR²⁵R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ o -C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰, cada uno independientemente, representan hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano y amino y/o pueden estar interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, los grupos alquilo son no sustituidos, preferiblemente, lineales y preferiblemente saturados.

El término "alc" o similar, en ausencia de información contraria, debe considerarse que está de acuerdo con la definición anterior de "alquilo" excepto que "alc C₀" significa no sustituido con un alquilo.

El término "arilo" cuando se utiliza en el presente documento incluye grupos aromáticos o pseudoaromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como aniones de fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, grupos que pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo no sustituido o sustituido, alquilo (grupo que puede estar por sí mismo no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), Het (grupo que puede estar por sí mismo no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro, OR¹⁹,

OC(O)R^{20} , C(O)R^{21} , C(O)OR^{22} , $\text{N(R}^{23}\text{)R}^{24}$, $\text{C(O)N(R}^{25}\text{)R}^{26}$, SR^{29} , C(O)SR^{30} o $\text{C(S)N(R}^{27}\text{)R}^{28}$ en los que R^{19} a R^{30} , cada uno independientemente, representan hidrógeno, arilo o alquilo no sustituido o sustituido (grupo alquilo que puede estar por sí mismo no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, ciano o amino.

5 Los términos “alcarilo” o “aralquilo” deben interpretarse con referencia a las definiciones de las partes de “alquilo” o “arilo” anteriores.

10 El término “halo” cuando se utiliza en el presente documento significa un grupo cloro, bromo, yodo o fluoro, preferiblemente cloro o fluoro. Sin perjuicio al alcance de protección y sin limitarse a la teoría, al hacer este sorprendente descubrimiento, los inventores sometieron a prueba si puede haber una impureza de dieno que estuviese provocando la alteración del color. Sin embargo, la reacción con el dienófilo no parece afectar a las impurezas de dieno identificadas, indicando que la impureza puede no ser un dieno.

15 El término “Het”, cuando se utiliza en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, anillos que contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y anillos que no contienen ninguno o contienen uno o más dobles enlaces o pueden ser de naturaleza no aromática, parcialmente aromática o totalmente aromática. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo “Het” identificado en el presente documento podrá estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (grupo alquilo que puede estar por sí mismo no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) $-\text{OR}^{19}$, $-\text{OC(O)R}^{20}$, $-\text{C(O)R}^{21}$, $-\text{C(O)OR}^{22}$, $-\text{N(R}^{23}\text{)R}^{24}$, $-\text{C(O)N(R}^{25}\text{)R}^{26}$, $-\text{SR}^{29}$, $-\text{C(O)SR}^{30}$ o $-\text{C(S)N(R}^{27}\text{)R}^{28}$ en los que R^{19} a R^{30} , cada uno independientemente, representan hidrógeno, arilo o alquilo no sustituido o sustituido (grupo alquilo que puede estar por sí mismo no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento) o, en el caso de R^{21} , halo, nitro, amino o ciano. El término “Het” incluye así grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolo, indolilo, furanilo, oxazolilo, isoxazolilo, oxadiazolilo, tiazolilo, tiadiazolilo, triazolilo, oxatriazolilo, tiatriazolilo, piridazinilo, morfolinilo, pirimidinilo, pirazinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, piperidinilo, pirazolilo y piperazinilo opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede ser en un átomo de carbono del anillo de Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

30 Los grupos “Het” también podrán estar en la forma de un N-óxido.

35 Preferiblemente, R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo. Preferiblemente, cuando R^1 y/o R^2 son alquilo, se seleccionan de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, en el que el alquilo es distinto a como se definió anteriormente, más preferiblemente, metilo o etilo, lo más preferiblemente, cuando son alquilo, son metilo. Normalmente, cuando uno de R^1 y R^2 es alquilo, el otro es hidrógeno, más normalmente, uno es hidrógeno y el otro es metilo o etilo, y lo más normalmente, uno es hidrógeno y el otro es metilo. En realizaciones especialmente preferidas, tanto R^1 como R^2 son hidrógeno.

40 Opcionalmente, también se trata el producto en bruto con DETA. El tratamiento con DETA tiene el beneficio de eliminar otras impurezas del producto en bruto. Preferiblemente, el tratamiento del producto en bruto con DETA tiene lugar en una etapa diferenciada del tratamiento con el dienófilo. Sorprendentemente, se ha encontrado que el dienófilo de la invención es más eficaz cuando no está en presencia de DETA que cuando está presente y puede haber una reacción entre los respectivos compuestos.

45 Ventajosamente, a pesar de la reactividad de DETA con dienófilos, los dienófilos actúan como agente beneficioso para la eliminación del color de un producto producido mediante el proceso anterior, particularmente en ausencia de DETA. Por consiguiente, el tratamiento con DETA y el tratamiento de la presente invención deben tener lugar, preferiblemente, en etapas diferenciadas para evitar la reacción entre los mismos. Preferiblemente, al tratamiento con DETA del producto en bruto le sigue la etapa de tratamiento con dienófilo.

50 Preferiblemente, las concentraciones de DETA y/o compuesto de dienófilo se seleccionan de tal modo que esté presente un exceso adecuado para sus respectivos usos. DETA tiene una reactividad relativamente baja y debe estar presente un exceso (en comparación con la concentración de impurezas) para efectuar la reacción con cualquier impureza. Por el otro lado, los compuestos de dienófilo de la presente invención son susceptibles de hidrólisis o alcoholisis que forma ácidos y ésteres fácilmente, en consecuencia, está presente un grande exceso (en comparación con la concentración formadora de color potencial) para efectuar la eliminación del formador de color relevante. Normalmente, el dienófilo está presente en el intervalo de 10 a 50.000 ppm en peso en el producto en bruto que va a tratarse, más preferiblemente, de 100 a 20.000 ppm en peso en el producto en bruto que va a tratarse, lo más preferiblemente, de 1000 a 10.000 ppm en peso en el producto en bruto que va a tratarse. Sin embargo, la concentración del dienófilo no está limitada y depende de la concentración de impureza que va a eliminarse. Normalmente, en un proceso continuo, el producto en bruto que va a tratarse es una corriente de producto.

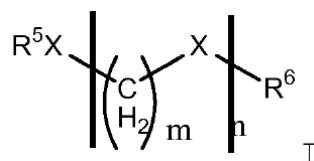
65 Por impurezas quiere decirse productos de la reacción distintos de los ácidos etilénicamente insaturados o ésteres pero no reactivos ni catalizador.

Los dienófilos adecuados según la presente invención pueden seleccionarse de la lista que comprende o consiste en:

- 5 anhídrido maleico, maleimida, tiofen-2,5-diona, ácido acrílico, acroleína, acrilatos de alquilo, acrilonitrilo, ácido maleico, maleato de dialquilo y haluros de vinilo. Dienófilos preferidos son anhídrido maleico, maleimida y tiofen-2,5-diona, más preferiblemente, anhídrido maleico y maleimida, lo más preferiblemente, anhídrido maleico.

- 10 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un proceso de purificación de producto en bruto de éster o ácido etilénicamente insaturado, caracterizado porque el producto en bruto de éster o ácido se pone en contacto con un dienófilo para eliminar al menos una impureza formadora de color, preferiblemente, impureza formadora de color amarillo, del mismo.

- 15 Un proceso adecuado para preparar los ácidos etilénicamente insaturados o éster antes de la purificación mediante contacto con un dienófilo comprende poner en contacto un ácido alcanoico o éster de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$, con una fuente adecuada de metileno o etileno de fórmula I tal como se define a continuación:



- 20 en la que:

R^5 y R^6 se seleccionan independientemente de hidrocarburos C_1-C_{12} , preferiblemente, arilo, alqueno o alquilo C_1-C_{12} tal como se define en el presente documento, o H, más preferiblemente, alquilo C_1-C_{10} , o H, lo más preferiblemente, alquilo C_1-C_6 o H, especialmente metilo o H;

- 25 X es o bien O o bien S, preferiblemente, O;

n es un número entero de desde 1 hasta 100, preferiblemente, de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5, especialmente 1-3; y

- 30 m es 1 ó 2, preferiblemente 1;

en presencia de un catalizador adecuado, y opcionalmente en presencia de un alcohol; en donde R^3 y R^4 son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo.

- 35 En una realización particularmente preferida, el compuesto de la fórmula I se deriva de formaldehído en presencia de metanol y/o agua. En tal caso, el compuesto de la fórmula I puede definirse como una fuente adecuada de formaldehído.

- 40 Para evitar dudas, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que pueda proporcionar una fuente de formaldehído. Ejemplos de tales incluyen, pero sin restricción, metilal (1,1-dimetoximetano), polioximetilenos $-(CH_2-O)_i-$, en donde $i=1$ a 100 de formalina (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones en equilibrio tales como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.

- 45 Normalmente, los polioximetilenos son formales superiores de formaldehído y metanol $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ ("formal-i"), en donde $i=1$ a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal distinto de metilo. Por tanto, la fuente de formaldehído también puede ser un polioximetileno de fórmula $R^{31}-O-(CH_2-O)_i-R^{32}$, en donde R^{31} y R^{32} pueden ser grupos iguales o diferentes y al menos uno se selecciona de un grupo alquilo C_2-C_{10} , por ejemplo, R^{31} = isobutilo y R^{32} = metilo.

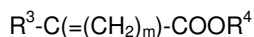
- 50 Preferiblemente, la fuente adecuada de formaldehído se selecciona de 1,1-dimetoximetano, formales superiores de formaldehído y metanol, $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ en donde $i=2$, formalina o una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.

- 55 Preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la razón del 25 al 65%:del 0,01 al 25%:del 25 al 70% en peso. Más preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la razón del 30 al 60%:del 0,03 al 20%:del 35 al 60% en peso. Lo más preferiblemente, mediante el término formalina quiere decirse una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la razón del 35 al 55%:del 0,05 al 18%:del 42 al 53% en peso.

- 60 Preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato contiene menos del 5% de agua en

peso. Más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos del 1% de agua en peso. Lo más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene del 0,1 al 0,5% de agua en peso.

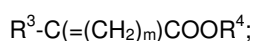
- 5 Por tanto, según todavía un aspecto adicional de la presente invención, se proporciona un proceso para preparar y purificar un ácido etilénicamente insaturado o éster de la siguiente fórmula:



- 10 en la que R^3 y R^4 se definen de la misma manera que para el ácido alcanoico o éster anteriormente; y m es 1;

comprendiendo el proceso las etapas de:

- 15 a) poner en contacto un ácido alcanoico o éster de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$, en la que R^3 y R^4 son tal como ya se definieron anteriormente, con una fuente de metileno o etileno de fórmula I, en presencia de un catalizador adecuado y opcionalmente en presencia de un alcohol para producir un ácido etilénicamente insaturado impuro, o éster de fórmula:



- 20 b) posteriormente poner en contacto el ácido etilénicamente insaturado impuro o éster de la etapa (a) con un dienófilo para de ese modo eliminar la alteración del color del mismo.

- 25 Preferiblemente, el ácido etilénicamente insaturado o éster se selecciona de ácido metacrílico, ácido acrílico, metacrilato de metilo, acrilato de etilo o acrilato de butilo, más preferiblemente, es un éster etilénicamente insaturado, lo más preferiblemente, metacrilato de metilo.

- 30 El proceso es particularmente adecuado para la purificación de ácido (alc C_0-C_8)acrílico o (alc C_0-C_8)acrilatos de alquilo, normalmente procedentes de la reacción del correspondiente ácido alcanoico o éster del mismo con una fuente de metileno o etileno tal como formaldehído en presencia de un sistema de catalizador, preferiblemente ácido metacrílico o especialmente metacrilato de metilo(MMA) procedentes de ácido propanoico o propionato de metilo, respectivamente.

- 35 Por consiguiente, una fuente típica para un producto en bruto de MMA es la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) en MMA utilizando formaldehído. Un catalizador adecuado para esto y generalmente en la invención es un catalizador de cesio sobre un soporte, por ejemplo, sílice que puede incluir otros metales y compuestos metálicos.

- 40 Preferiblemente, la cantidad de dienófilo puesto en contacto con el producto de la presente invención está entre 100 y 50.000 ppm en peso de producto en bruto, más preferiblemente, entre 500 y 20.000 ppm en peso de producto en bruto, lo más preferiblemente entre 1000 y 10.000 ppm en peso de producto en bruto.

- 45 Como el producto no es puro antes de la adición del dienófilo, puede ser necesario determinar inicialmente la concentración de ppm óptima retrospectivamente después de determinar los niveles de producto y la eficacia de la eliminación del color posterior del producto en bruto.

- 50 En la presente invención, es posible que las demás impurezas formadoras de color estén presentes durante la reacción con el dienófilo que se eliminan por sí mismas posteriormente en etapas adicionales. Por tanto, la eficacia de la eliminación del color por el dienófilo puede determinarse después de estas etapas de tratamiento adicionales.

- Las condiciones típicas de temperatura y presión del producto en bruto para la adición de dienófilo están entre 50°C y 200°C, más preferiblemente, 80°C y 150°C, lo más preferiblemente, 90°C y 130°C; entre 0,001 MPa y 1 MPa, más preferiblemente, 0,003 MPa y 0,5 MPa, lo más preferiblemente, entre 0,01 MPa y 0,2 MPa.

- 55 El tono amarillo o alteración del color que se elimina mediante el proceso de la presente invención puede eliminarse de tanto el producto en bruto impuro como relativamente puro. Si se elimina de producto en bruto relativamente impuro, entonces el color después del tratamiento puede parecer poco cambiado debido a la presencia de otras impurezas coloreadas que se eliminan fácilmente en el proceso de purificación normal. En tales casos, puede observarse la mejora en el color después de etapas de purificación adicionales. Normalmente, un producto en bruto impuro de la presente invención tiene una pureza antes de la etapa de tratamiento con dienófilo de al menos el 60% p/p de ácido (alc C_0-C_8)acrílico o (alc C_0-C_8)acrilato de alquilo/producto en bruto, más normalmente al menos el 70% p/p, lo más normalmente al menos el 80% p/p. Se encuentra que el proceso de la presente invención es particularmente ventajoso en tales corrientes de producto. Alternativamente, pueden tratarse corrientes de producto de pureza relativamente alta, en cuyo caso puede observarse la mejora del color directamente después del tratamiento y también después de la separación del ácido (alc C_0-C_8)acrílico o (alc C_0-C_8)acrilato de alquilo a partir del dienófilo sin reaccionar, productos de degradación de la reacción de alteración del color y otras impurezas que

pueden separarse por destilación. En este caso, el producto en bruto de la presente invención tiene una pureza antes de la etapa de tratamiento con dienófilo de al menos el 90% p/p de ácido (alc C₀-C₈)acrílico o (alc C₀-C₈)acrilato de alquilo/producto en bruto, más normalmente al menos el 95% p/p, lo más normalmente, al menos el 97% p/p.

Se describirán ahora realizaciones de la invención con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y con referencia a las figuras y solamente a título de ilustración.

La figura 1 muestra espectros UV-visibles para muestras tratadas según la invención; y

la figura 2 muestra valores de Hazen de muestras tratadas según la invención.

PRUEBAS COMPARATIVAS

Se realizaron varias pruebas comparativas para examinar la eliminación de color de un producto en bruto de MMA.

Tratamiento con oxígeno comparativo

Se realizó un estudio para determinar si la formación o degradación de color estaba promovida por el oxígeno.

Se calentaron muestras de MMA a diferentes temperaturas y tiempos con burbujeo de aire o nitrógeno a través de disoluciones ricas en MMA en frascos con condensadores para evitar la destilación. No hubo diferencia en el color de las muestras tratadas con aire y las tratadas con nitrógeno. Por consiguiente, se encontró que el tratamiento con oxígeno era ineficaz.

Tiempo y estabilidad a la luz del color

El color no es indefinidamente estable. Se examinó una muestra de MMA para determinar el valor de Hazen (también conocido como color de platino-cobalto/APHA definido en la norma ASTM D 1209, para líquidos de color amarillo claro, transparentes, definidos por diluciones especificadas de una disolución madre de platino-cobalto, que oscila entre 0 en el extremo claro de la escala y 500 en el más oscuro) inmediatamente después de la toma de muestras. Se almacenaron las muestras en la oscuridad en dos lugares. Volvieron a someterse a prueba las muestras de cada ubicación después de 30 días. Las pruebas de color fueron tal como sigue:

Tabla 1

	Valor de Hazen
Muestra fresca	23
Lugar 1 (después de 30 días)	6
Lugar 2 (después de 30 días)	13

Eliminación por calor comparativa

Se examinó la estabilidad térmica adicionalmente con respecto a muestras de calentamiento de MMA durante 75 min y 325 min bajo reflujo total (103°C). Las lecturas de Hazen son:

Tabla 2

Minutos de calentamiento	Valor de Hazen
0	23
75	12
315	48

Por tanto, el color disminuyó inicialmente y luego aumentó de nuevo con el tratamiento con calor. Se sospecha que esta elevación se debía a la formación de oligómeros de MMA, algunos de los cuales están débilmente coloreados. Por consiguiente, el calentamiento es inadecuado para la eliminación del color, aunque el calentamiento suave durante cortos períodos puede reducir el color.

SISTEMAS DE ABSORCIÓN COMPARATIVOS

Se compararon varios materiales de absorción para determinar la eliminación del color.

1 Carbón vegetal

Se utilizaron varias formas de carbón vegetal que altera el color. Después de dejar a temperatura ambiente durante la noche con aproximadamente 1 g de carbono por 50 ml de MMA, se separó el MMA mediante filtración a través de filtros micrométricos. No hubo beneficio en la eliminación del color.

5

Tabla 3

Material	Valor de Hazen
MMA	23
Muestra + carbón vegetal que altera el color de Aldrich	28
Muestra + carbón vegetal DARCO G60	33

2 Borohidruro de sodio

- 10 Se añadió borohidruro de sodio a muestras del MMA (aprox. 2 g/50 ml de MMA). No hubo reacción observable alguna. Entonces se trataron las muestras tal como se muestra en la tabla:

Tabla 4

Muestra	Valor de Hazen
Muestra fresca	23
90 min de reflujo a 103°C	16
90 min a 60°C	24

- 15 Los niveles de color parecen similares a los que podrían haberse esperado a partir de calentamientos equivalentes en ausencia de borohidruro. Por consiguiente, no hay pruebas de que el borohidruro de sodio esté teniendo un impacto sobre el color.

3 Columnas ácidas y básicas

- 20 Los siguientes materiales, todos disponibles en Aldrich Fine Chemicals, se utilizaron para las mediciones de adsorción:

Óxido de aluminio ácido

25

“ “ Básico

“ “ Neutro

- 30 “ “ Typ 506-C-1

Gel de sílice 70-230 de malla 60A para cromatografía en columna

“ “ 60-200 de malla Typ 22

35

“ “ 35-70 de malla 40A Typ 10181

Se empaquetaron muestras de 50 ml de cada material en una columna de 100 ml.

- 40 Tabla 5

		Valor de Hazen
Sin tratamiento	MMA	6
Gel de sílice Typ 22, 60-200 de malla		6
Gel de sílice 70-230 de malla 60A		6
Gel de sílice Typ 10181, 35-70 de malla 40A		6
Gel de sílice Typ 506-C-1		6
Óxido de aluminio básico		8
Óxido de aluminio neutro		6

Óxido de aluminio ácido		3
-------------------------	--	---

El MMA tratado con el óxido de aluminio ácido disminuyó hasta 3 unidades de Hazen (desde la cifra inicial de 6 unidades). Ninguna de las demás muestras se vio afectada, de hecho la alúmina básica dio un nivel de color ligeramente superior.

- 5 Se realizó una segunda serie de experimentos con la alúmina ácida para examinar la capacidad de la columna de 10 ml para eliminar el color.

Tabla 6

			Valor de Hazen
MMA sin tratamiento			6
primer eluato de 50 ml			3
segundo eluato de 50 ml			4
tercer eluato de 50 ml			5
cuarto eluato de 50 ml			5
quinto eluato de 50 ml			6
sexto eluato de 50 ml			6

- 10 Por tanto, la capacidad de la columna es muy baja y esto no parece presentar un método adecuado para la eliminación del color.

REACCIÓN CON DIVERSOS COMPUESTOS

- 15 Las pruebas de eliminación del color con el tiempo y la aparente ausencia de impacto del oxígeno sugieren que el material coloreado puede ser bastante poco reactivo. No obstante, se examinó la reacción con algunos compuestos de dienófilo.
- 20 Se presentan dos series de muestras en la tabla 7 y 8. En cada caso, se calentó la muestra de MMA durante 30 minutos (a 80°C) bajo reflujo y luego se eliminó aproximadamente el 80% del MMA mediante destilación a baja presión en un evaporador rotatorio. Debido a lo imprevisible del nivel de color de muestra a muestra, las diferentes muestras de MMA sin tratamiento pueden tener diferentes valores de Hazen iniciales.

25 Tabla 7

Aditivo	Valor de Hazen real
Sin aditivo	19
Benzoquinona	13
Anhídrido maleico	7
Maleato de dimetilo	10

Tabla 8

Aditivo	Valor de Hazen real
MMA sin tratamiento	28
Naftaquinona	15
Fumaronitrilo	25
Maleimida	9
Benzoquinona	13
Acilamida	19
Anhídrido maleico	7

- 30 Sorprendentemente, los dienófilos son claramente más eficaces que otros sistemas. La benzoquinona parece tener un impacto positivo como la naftaquinona y el fumaronitrilo pero la maleimida y, particularmente, el anhídrido maleico

son particularmente eficaces.

Se intentó un estudio adicional utilizando MMA recién preparado con un valor de Hazen de aproximadamente 35. Se sometieron a prueba muestras de 50 ml de la misma manera que anteriormente, a 80°C durante 30 minutos, seguido por destilación a vacío en el evaporador rotatorio. Se sometieron a prueba 2 muestras; un control sin aditivos y anhídrido maleico al 3% en peso.

En el caso del anhídrido maleico, el destilado y los residuos eran esencialmente incoloros a simple vista.

Reacción con anhídrido maleico

Adición al MMA

Se examinó el impacto de 2000 ppm de anhídrido maleico calentando un lote de 500 ml de MMA durante 30 minutos a 80°C, seguido por la eliminación de aprox. el 80% del contenido del destilado de cabeza del matraz mediante evaporación rotatoria a presión reducida. Se midió el color del destilado y el residuo tal como se muestra a continuación en la tabla 9.

Tabla 9

	Valores de Hazen reales
MMA inicial	19
Después de la adición de MAH, destilado	5
Después de la adición de MAH, residuo	9

Se estudió el MMA coloreado utilizando un espectrofotómetro de UV-visible. La figura 1 muestra el espectro de UV-visible tomado cada 5 nm para muestras de agua desionizada, una muestra con el color alterado de MMA producida (según la invención) y una muestra sin tratar coloreada. Cada muestra se tomó en una célula de 4 cm frente a agua desionizada como referencia.

Aparece un pico de adsorción a 360 nm. El pico esencialmente no está presente en la muestra tratada.

El color observado se debe a una absorción en el UV que sigue a la región visible del espectro UV-visible. La absorción ha desaparecido en aprox. 500 nm.

Adición de anhídrido maleico a una corriente de planta piloto

Se añadió anhídrido maleico a una corriente de producción de MMA en planta piloto a 1000 ppm con relación a la corriente del proceso. El nivel se aumentó en fases hasta más de 7000 ppm.

El impacto sobre el color del MMA derivado tras la destilación de livianos y pesados se muestra en la figura 2. La figura 2 muestra el impacto del anhídrido maleico sobre la corriente de producto de MMA de planta piloto cuando se añadió a la corriente de producto a un nivel definido con relación al flujo desde la columna.

Los datos utilizados en la figura 2 se tabulan a continuación (tabla 10):

Tabla 10

MAH alimentado	Valor de Hazen
0	37
1000	19,2
2000	13,5
2000	13,5
3000	11,5
4000	7,7
4000	7,7
4800	6,5
6000	5,9
7200	4,7

7200	4,7
------	-----

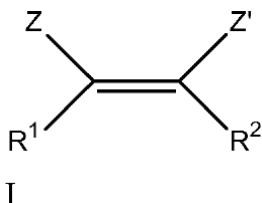
Los datos se ajustaron a una desintegración exponencial suponiendo un valor cero para la escala de Hazen de 4 unidades.

- 5 Se dirige la atención a todos los artículos y documentos que se presentan simultáneamente con o previamente a esta memoria descriptiva, en relación con esta solicitud y que se abren a la inspección por el público con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos esos artículos y documentos se incorpora en el presente documento por referencia.
- 10 Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva (incluyendo cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) y/o todas las etapas de cualquier método o proceso así dado a conocer, pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos alguna de tales características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.
- 15 Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva (cualquier reivindicación, resumen y dibujos adjuntos) puede reemplazarse por características alternativas que sirven para el mismo propósito o uno similar o equivalente, a menos que se establezca expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se establezca expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es solamente un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

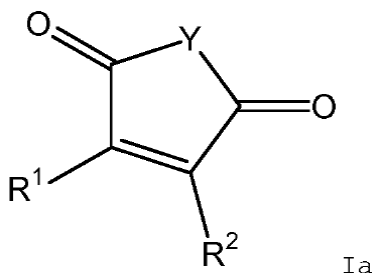
REIVINDICACIONES

1. Proceso de producción para la fabricación de ácidos etilénicamente insaturados o ésteres de los mismos, mediante la reacción de un ácido alcanoico, o éster de un ácido alcanoico, de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$ en la que R^3 y R^4 son, cada uno independientemente, hidrógeno o un grupo alquilo, en presencia de un sistema de catalizador para producir dicho producto de éster o ácido etilénicamente insaturado, caracterizado porque el producto de éster o ácido se pone en contacto posteriormente con un dienófilo para de ese modo eliminar la alteración del color del mismo.

2. Proceso de producción según la reivindicación 1, en el que el dienófilo es un compuesto de fórmula I



en la que Z se selecciona del grupo que consiste en $-C(O)Y$, $-CN$, $-NO_2$ o halo, en el que Y se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, hetero, $-OR$, halo o arilo, en los que R, R^1 y R^2 representan, independientemente, hidrógeno, alquilo o arilo y hetero representa N, S u O, heteroátomos que pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más de los grupos que consisten en hidrógeno, alquilo, $-OR$, arilo, aralquilo o alcarilo, en el que R es tal como se definió para Y anteriormente; Z' puede ser uno cualquiera de los grupos seleccionados para Z anteriormente o puede ser adicionalmente hidrógeno, alquilo, arilo o hetero; o Z y Z' pueden ser, juntos, $-C(O)Y(O)C-$ de modo que el dienófilo forma un grupo cíclico de fórmula Ia



en la que R^1 y R^2 son tal como se definieron anteriormente, Y es hetero tal como se definió anteriormente o Y representa un grupo de alquilenos de fórmula $-(CH_2)_s-$ en la que S es 1, 2 ó 3.

3. Proceso de producción según la reivindicación 1 ó 2, en el que los ácidos etilénicamente insaturados o ésteres se seleccionan de un ácido alc C_{0-8} -acrílico o (alc C_{0-8})acrilato de alquilo, en donde alc C_0 significa no sustituido con un alquilo.

4. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que la reacción es la de un ácido alcanoico o éster del mismo con una fuente de metileno o etileno tal como una fuente de formaldehído en presencia del sistema de catalizador.

5. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno o alquilo.

6. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que cuando uno de R^1 o R^2 es alquilo, el otro es hidrógeno.

7. Proceso de producción según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que tanto R^1 como R^2 son hidrógeno.

8. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que el tratamiento con N,N-dietilentiaramina (DETA) del producto de éster o ácido también tiene lugar en una etapa diferenciada del contacto con un dienófilo.

9. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que la concentración de dienófilo y, si está presente, la concentración de DETA se seleccionan de tal modo que esté presente un exceso adecuado para sus respectivos usos.

10. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que el dienófilo está presente en el intervalo de 10 a 50.000 ppm en peso en el producto en bruto que va a tratarse.

11. Proceso de producción según cualquier reivindicación anterior, en el que el dienófilo se selecciona de la lista que consiste en:

5 anhídrido maleico, maleimida, tiofen-2,5-diona, ácido acrílico, acroleína, acrilatos de alquilo, acrilonitrilo, ácido maleico, maleato de dialquilo y haluros de vinilo.

10 12. Proceso de purificación de producto de éster o ácido etilénicamente insaturado caracterizado porque el producto en bruto de éster o ácido se pone en contacto con un dienófilo para eliminar al menos una impureza formadora de color del mismo.

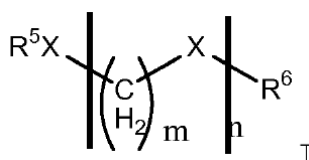
13. Proceso para preparar y purificar un ácido etilénicamente insaturado o éster, en el que el ácido o éster es de la siguiente fórmula:

15 $-R^3-C(=CH_2)_m-COOR^4$

en la que R^3 y R^4 se definen de la misma manera que para el ácido alcanoico o éster anterior; y m es 1;

y en el que el proceso comprende las etapas de:

a) poner en contacto el ácido alcanóico o éster de fórmula $R^3-CH_2-COOR^4$, en la que R^3 y R^4 son tal como ya se definieron anteriormente, con una fuente de metileno o etileno de fórmula I,



25 en la que:

30 R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos C₁-C₁₂, preferiblemente arilo, alqueno o alquilo C₁-C₁₂ tal como se define en el presente documento, o H, más preferiblemente, alquilo C₁-C₁₀, o H, lo más preferiblemente, alquilo C₁-C₆ o H, especialmente, metilo o H;

X es o bien O o S, preferiblemente, O;

35 n es un número entero de desde 1 hasta 100, preferiblemente, de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5, especialmente, 1-3; y

m es 1 ó 2, preferiblemente 1;

40 en presencia de un catalizador adecuado y opcionalmente en presencia de un alcohol para producir un ácido etilénicamente insaturado impuro o éster de fórmula:

$$R^3-C(=CH_2)_mCOOR^4;$$

45 b) antes de poner en contacto el ácido etilénicamente insaturado impuro o éster de la etapa (a) con un dienófilo para eliminar de ese modo la alteración del color del mismo.

Figura 1

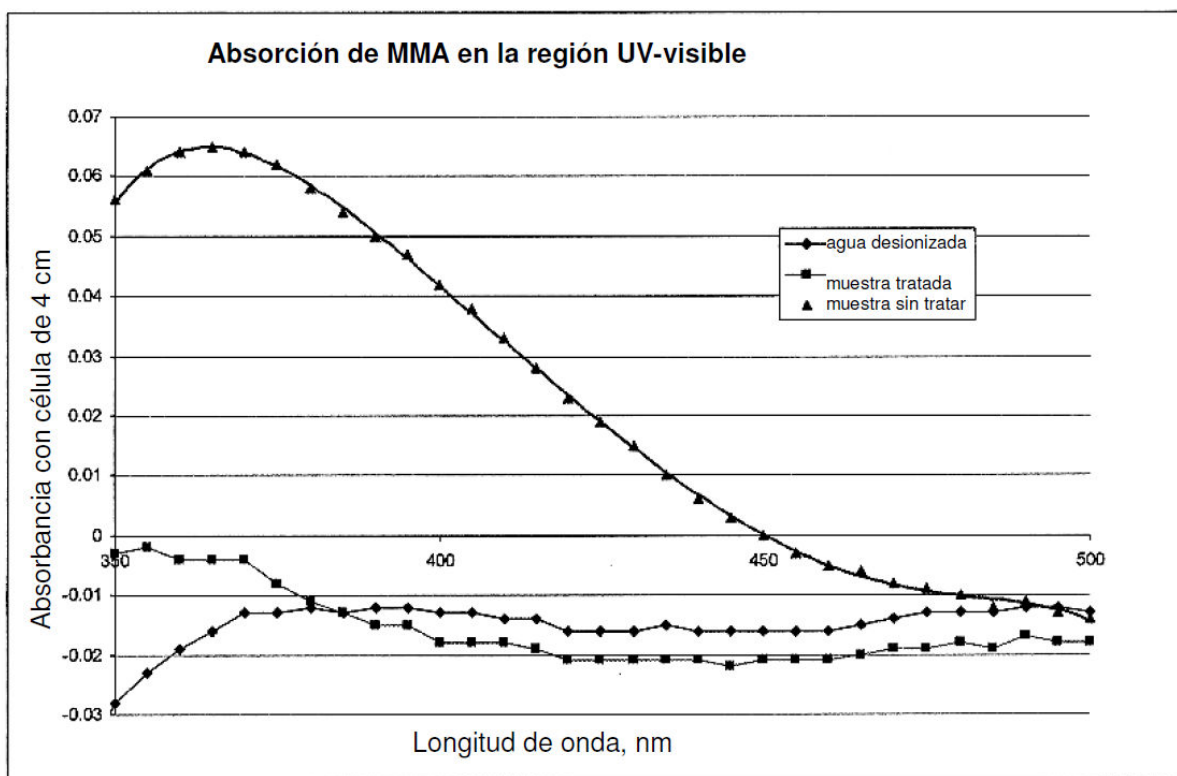


Figura 2

