

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①① N° de publication : **2 850 103**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : **04 50083**

⑤① Int Cl⁷ : C 07 C 69/54, C 07 C 67/08, 67/48, 67/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 14.01.04.

③⑩ Priorité : 17.01.03 DE 10301902.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 23.07.04 Bulletin 04/30.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Ce dernier n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥⑩ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : BASF AKTIENGESELLSCHAFT —
DE.

⑦② Inventeur(s) : SCHRODER JURGEN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : OFFICE BLETRY.

⑤④ PROCÉDE DE PREPARATION D'ESTERS D'ACIDE (METH)ACRYLIQUE.

⑤⑦ La présente invention décrit un procédé de prépara-
tion d'esters d'acide (méth)acrylique au moyen de l'estérifi-
cation par catalyse acide d'acide (méth)acrylique ou au
moyen de la transestérification d'esters d'acide
(méth)acrylique avec des alcools, dans lequel on dose l'aci-
de (méth)acrylique ou l'ester d'acide (méth)acrylique à un
débit inférieur à 250 g par heure et par litre de réacteur et/
ou par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool, qui est dé-
terminé selon le procédé de Sully, on utilise au moins 0,2
mmole d'inhibiteur de polymérisation par kg d'alcool et/ou
on traite thermiquement l'alcool en l'absence d'eau avant
l'estérification ou la transestérification.

FR 2 850 103 - A1



Description

La présente invention décrit un procédé de préparation d'esters d'acide (méth)acrylique au moyen de l'estérification par catalyse acide d'acide (méth)acrylique ou de la transestérification d'esters d'acide (méth)acrylique.

Dans ce document, le terme "acide (méth)acrylique" désigne de manière abrégée l'acide méthacrylique et/ou l'acide acrylique, le terme "ester d'acide (méth)acrylique" désigne les esters d'acide méthacrylique et/ou les esters d'acide acrylique.

Les polymères ou les copolymères préparés à base d'esters d'acide (méth)acrylique ont, sous la forme de dispersions de polymères, une grande importance sur le plan économique. Ils trouvent une utilisation par exemple en tant que colles, peintures ou adjuvants pour textiles, cuir ou papier.

L'acide (méth)acrylique et les esters d'acide (méth)acrylique sont des composés aptes à la polymérisation. C'est pourquoi il faut garantir une inhibition suffisante de la polymérisation dans toutes les étapes de procédé. Une polymérisation non souhaitée est critique sur le plan de la sécurité en raison de l'importante quantité de chaleur dégagée. On donne des exemples de réactions secondaires non maîtrisées de ce type par exemple dans Process Safety Progress 1993, Vol. 12, pages 111 à 114 et Plant/Operations Progress 1987, Vol. 6, pages 203 à 207.

La préparation d'esters d'acide (méth)acrylique dans des essais en laboratoire n'est reproductible que dans certaines conditions. Certains contenus de réacteurs

polymérisent de manière inattendue. Cet effet se produit principalement lorsque l'on utilise des alcools vieillis pour l'estérification ou la transestérification. On entend, par alcools vieillis, des alcools qui ne sont pas
5 mis en oeuvre directement après leur préparation et qui sont entreposés pendant une période indéterminée, en général pendant plusieurs jours. Ceux-ci peuvent contenir des impuretés de type peroxydes qui provoquent la polymérisation de l'acide (méth)acrylique ou de l'ester
10 d'acide (méth)acrylique.

JP 2002/011018 décrit le traitement thermique du cyclohexanol en présence d'eau en vue d'éliminer les impuretés de type peroxydes. Ensuite, on met en oeuvre le cyclohexanol ainsi traité dans l'estérification ou la
15 transestérification pour former des (méth)acrylates de cyclohexyle. L'inconvénient de ce procédé est, qu'après le traitement, l'alcool contient de l'eau. Il faut l'éliminer en plus lors de l'estérification par catalyse acide. Lors de la transestérification, les catalyseurs
20 utilisés (par exemple les alcanolates de titane) sont détruits par l'eau.

Outre les alcools, l'acide (méth)acrylique est également capable de former des peroxydes avec l'oxygène contenu dans l'air. Ceci présente une importance
25 particulière car, lors de l'entreposage, en vue d'une inhibition suffisante de la polymérisation, l'acide (méth)acrylique est entouré d'air (Plan/Operations Progress 1987, Vol. 6, pages 188 à 189). Ainsi, l'indice de peroxyde est, par exemple dans un acide acrylique
30 entreposé depuis six mois, après décomposition du HCl, d'environ 0,8 meq/kg (peroxyde organique).

Ceci s'applique également aux esters d'acide (méth)acrylique. Comme décrit par Levy dans Journal of Applied Polymer Science 1996, vol. 60, pages 2481 à 2487, il se forme des peroxydes organiques au cours de l'entreposage d'acrylate de butyle.

Le but de l'invention était par conséquent de trouver un procédé de préparation d'esters d'acide (méth)acrylique au moyen de l'estérification d'acide (méth)acrylique ou de la transestérification d'esters d'acide (méth)acrylique avec des alcools, lequel évite ou empêche une polymérisation non souhaitée.

On a atteint ce but en inhibant l'influence des impuretés de type peroxydes sur la polymérisation. On obtient ceci

- 15 a) en dosant l'acide (méth)acrylique ou l'ester d'acide (méth)acrylique à un débit inférieur à 250 g par heure et par litre de volume de réacteur et/ou
- b) en utilisant, par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool, qui est déterminé selon le procédé de Sully, au moins 0,2 mmole d'inhibiteur de polymérisation par kg d'alcool.

Une autre forme de réalisation consiste à décomposer les impuretés de type peroxydes dans les alcools

- 25 c) en traitant par voie thermique l'alcool en l'absence d'eau avant l'estérification ou la transestérification.

Le procédé selon l'invention a trait, de préférence, à l'estérification ou à la transestérification avec des alcools, qui peuvent contenir des impuretés de type peroxydes.

Bien entendu, les peroxydes peuvent se former également au cours de l'entreposage de l'acide (méth)acrylique ou d'esters d'acide (méth)acrylique.

Selon l'invention, on dose l'acide (méth)acrylique
5 ou l'ester d'acide (méth)acrylique dans le réacteur à un débit inférieur à 250 g par heure et par litre de volume de réacteur, de préférence inférieur à 150 g par heure et par litre de volume de réacteur, par exemple de 140 g à 25 g par heure et par litre de volume de réacteur, une
10 fois que tous les autres composants tels que l'alcool, le catalyseur et les inhibiteurs de polymérisation ont été introduits. Bien entendu, on peut également ajouter l'alcool en même temps que l'acide (méth)acrylique ou que l'ester d'acide (méth)acrylique.

15 On entend, par volume de réacteur, la taille réelle du réacteur.

L'estérification ou la transestérification a lieu dans un moins réacteur chauffable, en assurant, au moyen de mesures appropriées, par exemple d'une agitation ou
20 d'un brassage, un bon mélange. Si l'on met en oeuvre plusieurs réacteurs, par exemple deux à quatre réacteurs, ceux-ci peuvent alors être disposés en cascade.

De préférence, la réaction a lieu dans un seul réacteur.

25 Le réacteur est relié à au moins un dispositif de distillation, qui présente de préférence 30 à 50 plateaux théoriques.

De préférence, le dispositif de distillation est placé au-dessus du réacteur.

30 Plusieurs réacteurs peuvent également être reliés à un dispositif de distillation. Le reflux issu du

dispositif de distillation est ensuite, de préférence, recyclé dans le premier réacteur.

Le dispositif de distillation présente une construction connue en soi et présente les installations fixes habituelles. On envisage, en tant qu'installations fixes de colonnes, en principe toutes les installations fixes courantes, par exemple les plateaux, les garnissages et/ou les lits. Parmi les plateaux, on préfère les plateaux à cloches, les fonds perforés, les plateaux à clapets, les plateaux de Thormann et/ou les plateaux à écoulement double, parmi les lits, on préfère ceux comportant des anneaux, des spirales, des selles de garnissage, des anneaux de Raschig, d'Intos ou de Pall, des selles Barrel ou Intalox, Top-Pak etc. ou des grilles.

Le condenseur, si présent, présente une construction classique.

Une forme de réalisation préférée consiste à utiliser, en tant que réacteur, la zone de fond et l'évaporateur d'un dispositif de distillation.

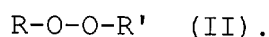
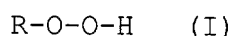
Si l'alcool est introduit sous forme gazeuse, le point de dosage se trouve alors de préférence en dessous des installations fixes agissant en tant que séparateurs du dispositif de distillation ou dans la boucle de recyclage.

On peut également envisager une zone de réaction, composée d'une ou de plusieurs sections de réaction, par exemple une cascade de réacteurs comprenant deux à quatre, de préférence deux à trois réacteurs. De préférence, on utilise une cascade de réacteurs. S'il existe plus d'une section de réaction dans un seul et

même réacteur, par exemple par l'utilisation de plaques de séparation, le nombre de sections de réactions peut alors être supérieur à quatre.

Dans une autre forme de réalisation du procédé selon
5 l'invention, on met en oeuvre au moins 0,2 mmole d'inhibiteur de polymérisation par kg d'alcool, de préférence au moins 0,5 mmole d'inhibiteur de polymérisation par kg d'alcool, par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

10 En principe, des hydroperoxydes (I) et des peroxydes organiques (II) peuvent être présents



15 On décrit des méthodes de détection quantitative de peroxydes par exemple dans Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ème édition, volume 2, Analytische Chemie, pages 572 à 574. Les peroxydes organiques réagissant lentement ne sont que difficilement
20 détectables et doivent être décomposés avec des acides forts.

Pour déterminer les hydroperoxydes, la méthode acide acétique glacial/KI (Römpf Chemie Lexikon, 9ème édition, pages 3299 et 1341 ainsi que Deutsche Einheitsmethoden
25 zur Untersuchung von Fetten, Fettprodukten, Tensiden und verwandten Stoffen, C-VI 6a, détermination de l'indice de peroxyde selon Sully) est particulièrement appropriée. Pour déterminer les peroxydes organiques, on décompose les échantillons de préférence préalablement avec de
30 l'acide chlorhydrique.

L'indice de peroxyde constitue une mesure de la teneur en oxygène lié dans un peroxyde, en particulier un hydroperoxyde. Il donne le nombre de millimoles d'oxygène contenues dans un kilogramme de l'échantillon, qui
5 oxydent l'iodure de potassium dans les conditions du procédé suivant et il est exprimé en mmoles de O₂ ou en meq de O₂/kg. On fait réagir l'échantillon dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique glacial avec de l'iodure de potassium et on détermine par titrage
10 l'iode formé par le peroxyde. Dans le procédé selon Sully, on réalise la réaction décrite dans un solvant en ébullition.

Dans une autre forme de réalisation c) du procédé selon l'invention, on traite thermiquement les alcools
15 juste avant leur utilisation en tant qu'éduit dans la préparation d'esters d'acide (méth)acrylique en l'absence d'eau. On réalise ce traitement thermique en particulier pendant une durée d'au moins une heure, de préférence d'au moins deux heures, à une température d'au moins
20 70°C, de préférence d'au moins 80°C.

En l'absence d'eau signifie que la proportion d'eau par rapport à la totalité du mélange est inférieure à 1% en poids, de préférence inférieure à 0,5% en poids et de manière plus particulièrement préférée inférieure à 0,3%
25 en poids.

Habituellement, on réalise le traitement thermique de l'alcool dans un réacteur tubulaire, dans un récipient, dans lequel l'alcool est agité ou recirculé, dans une cascade de récipients comportant au moins deux,
30 de préférence deux à quatre récipients ou dans un récipient collecteur chauffé.

Les formes de réalisations a) et b) du procédé selon l'invention citées peuvent être mises en oeuvre individuellement, conjointement et en combinaison avec c).

5 Selon le procédé selon l'invention, on peut estérifier ou transestérifier les alcools contenant des peroxydes de manière sûre avec un acide (méth)acrylique ou des esters d'acide (méth)acrylique pour former les esters d'acide (méth)acrylique correspondants.

10 Bien entendu, on peut également limiter les problèmes de polymérisation mentionnés si l'on conserve les alcools déterminés pour la préparation d'esters d'acide (méth)acrylique, pendant la préparation, l'entreposage et le transport, sous un gaz protecteur
15 comprenant moins de 0,00015% en volume d'oxygène, de préférence moins de 0,000045% en volume d'oxygène, à chaque fois par rapport au volume total du gaz protecteur. On peut mettre en oeuvre, en tant que gaz protecteur, des gaz rares, tels que l'argon, ou l'azote.

20 En tant qu'alcool, on met en oeuvre habituellement tout alcool contenant 1 à 12 atomes de carbone, par exemple des monoalcools ou des polyols, de préférence des monoalcools jusqu'à des tétraalcools, de manière plus particulièrement préférée des monoalcools jusqu'à des
25 triols, de manière tout particulièrement préférée des monoalcools ou des diols et en particulier des monoalcools.

Des exemples sont le méthanol, l'éthanol, le n-propanol, l'iso-propanol, le n-butanol, le sec-butanol,
30 l'iso-butanol, le tert-butanol, l'éther monométhyle d'éthylène glycol, l'éther monoéthyle d'éthylène glycol,

le diéthylèneglycol, l'éther monométhylque de 1,3-propanediol, le 1,2-propanediol, l'éthylèneglycol, le 2,2-diméthyl-1,2-éthanediol, le 1,3-propanediol, le 1,2-butanediol, le 1,4-butanediol, le diméthylaminoéthanol, 5 le n-hexanol, le n-heptanol, le n-octanol, le n-décanol, le n-dodécanol, le 2-éthylhexanol, le 3-méthylpentane-1,5-diol, le 2-éthylhexane-1,3-diol, le 2,4-diéthyl-octane-1,3-diol, le 1,6-hexanediol, le cyclopentanol, le cyclohexanol, le cyclo-octanol, le 10 cyclododécanol, le triéthylèneglycol, le tétraéthylèneglycol, le pentaéthylèneglycol, le n-pentanol, l'alcool stéarylique, l'alcool cétylique ou l'alcool laurique, le triméthylolbutane, le triméthylolpropane, le triméthyloléthane, le 15 néopentylglycol ainsi que leurs produits réactionnels éthoxylés et propoxylés, l'ester de néopentylglycol et d'acide hydroxypivalique, le pentaérythritol, le 2-éthyl-1,3-propanediol, le 2-méthyl-1,3-propanediol, le 2-éthyl-1,3-hexanediol, la glycérine, le ditriméthylolpropane, le 20 dipentaérythritol, l'hydroquinone, le bisphénol A, le bisphénol F, le bisphénol B, le bisphénol S, le 5-méthyl-5-hydroxyméthyl-1,3-dioxanne, le 2,2-bis(4-hydroxycyclohexyl)propane, le 1,1-, le 1,2-, le 1,3- et le 1,4-cyclohexanediméthanol, le 1,2-, le 1,3- ou le 1,4- 25 cyclohexanediol.

Les alcools préférés sont le méthanol, l'éthanol, le n-butanol, l'iso-butanol, le sec-butanol, l'alcool 2-éthylhexylique, le n-octanol et le diméthylaminoéthanol. Le méthanol, l'éthanol, le n-butanol, l'alcool 2- 30 éthylhexylique et le diméthylaminoéthanol sont tout particulièrement préférés.

On peut mettre en oeuvre des mélanges de plusieurs alcools, par exemple 2 ou 3, mais on préfère mettre en oeuvre un seul alcool.

On prépare les esters d'acide (méth)acrylique de
5 diverses manières connues en soi au moyen de
l'estérification d'acide (méth)acrylique avec un alcool,
par exemple un alcanol. En règle générale, on obtient les
esters d'acide (méth)acrylique par l'intermédiaire d'une
10 estérification par catalyse homogène ou hétérogène, comme
décrit par exemple dans Kirk Othmer, Encyclopedia of
Chemical Technology, 4ème édition, 1994, pages 301 à 302
et Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème
édition, volume A1, pages 167 à 169.

On trouve, dans la documentation, de nombreux
15 procédés de préparation d'esters d'acide (méth)acrylique
au moyen de l'estérification d'acide (méth)acrylique avec
un alcool, par exemple dans les brevets mis à
l'inspection du public DE 196 04 252 et DE 196 04 253.
WO 98/52904, par exemple, divulgue un procédé de
20 préparation d'acrylate de butyle au moyen de
l'estérification par catalyse acide d'acide acrylique
avec le butanol. On peut citer, à titre d'exemple d'une
estérification par catalyse acide en discontinu,
EP 890 568.

25 Les catalyseurs acides pouvant être utilisés sont de
préférence l'acide sulfurique, l'acide p-
toluènesulfonique, l'acide benzènesulfonique, l'acide
dodécylbenzènesulfonique, l'acide méthanesulfonique ou
les mélanges de ceux-ci, les échangeurs d'ions acides ou
30 les zéolithes sont également envisageables.

On utilise, de manière plus particulièrement préférée, l'acide sulfurique, l'acide p-toluènesulfonique et l'acide méthanesulfonique, l'acide sulfurique et l'acide p-toluènesulfonique sont tout particulièrement
5 préférés.

La concentration en catalyseur par rapport au mélange réactionnel va, par exemple, de 1% à 20%, de préférence de 5% à 15% en poids.

La préparation d'esters d'acide (méth)acrylique au
10 moyen d'une transestérification en présence de catalyseurs acides ou basiques est généralement connue (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ème édition, volume A1, page 171).

On trouve, dans la documentation, de nombreux
15 exemples de transestérifications pour la préparation d'esters d'acide (méth)acrylique à partir d'esters d'acide (méth)acrylique avec des alcools tels que, par exemple, la préparation d'ester d'acide diméthylaminoéthylacrylique au moyen de la
20 transestérification de acrylate de méthyle avec le diméthylaminoéthanol dans EP 906 902. EP 1 078 913, par exemple, décrit une transestérification en discontinu.

En tant que catalyseurs, on propose principalement
25 les alcanolates de titane dont les groupes alkyle sont des groupes alkyle en C₁ à C₄, par exemple le titanate de tétraméthyle, de tétraéthyle, de tétraisopropyle, de tétrapropyle, de tétraisobutyle et de tétrabutyle (voir EP-B1 298 867, EP-A2 960 877). D'autres composés du titane sont décrits également dans DE-A 10127939. En
30 outre, on propose en tant que catalyseurs entre autres les phénolates de titane (DE-OS 200 86 18), l'oxyde de

dibutyl-étain (EP-A 906 902), les composés métalliques chélatés par exemple de l'hafnium, du titane, du zirconium ou du calcium, les alcanolates alcalins et de magnésium, les composés organiques de l'étain ou les
5 composés du calcium et du lithium, par exemple les oxydes, les hydroxydes, les carbonates ou les halogénures de calcium et de lithium.

Tous les inhibiteurs de polymérisation, qui sont recommandés dans DE-A 10258329 pour la stabilisation
10 d'acide (méth)acrylique et des esters d'acide (méth)acrylique, sont en principe appropriés en tant que stabilisants.

Des stabilisants appropriés peuvent être par exemple les N-oxydes (radicaux nitroxyde ou N-oxyde, à savoir des
15 composés, qui présentent au moins un groupe >N-O), tels que, par exemple le N-oxyde de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine ou le N-oxyde de 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, les phénols et les naphthols, tels que le p-aminophénol, le p-nitrosophénol, le 2-tert-
20 butylphénol, le 4-tert-butylphénol, le 2,4-di-tert-butylphénol, le 2-méthyl-4-tert-butylphénol, le 2,6-tert-butyl-4-méthylphénol ou le 4-tert-butyl-2,6-diméthylphénol, les quinones, telles que, par exemple, l'hydroquinone ou l'éther monométhyle d'hydroquinone,
25 les amines aromatiques, telles que, par exemple, la N,N-diphénylamine, les phénylènediamines, telles que, par exemple, la N,N'-dialkyl-p-phénylènediamine, les groupes alkyle pouvant être identiques ou différents et se composant chacun indépendamment les uns des autres de 1 à
30 4 atomes de carbone et pouvant être linéaires ou ramifiés, tel que, par exemple, la N,N'-diméthyl-p-

phénylènediamine ou la N,N'-diéthyl-p-phénylènediamine, les hydroxylamines, telles que, par exemple, la N,N-diéthylhydroxylamine, les imines, telles que, par exemple, la méthyléthylimine ou le violet de méthylène, 5 les sulfonamides, tels que, par exemple, le N-méthyl-4-toluènesulfonamide ou le N-tert-butyl-4-toluènesulfonamide, les oximes, tels que les aldoximes, les cétoximes ou les amidoximes, tels que, par exemple, le diéthylcétoxime, le méthyléthylcétoxime ou le 10 salicyladoxime, les composés contenant du phosphore, tels que, par exemple, la triphénylphosphine, le triphénylphosphite ou le triéthylphosphite, les composés contenant du soufre, tels que, par exemple, le sulfure de diphenyle ou la phénothiazine, les sels métalliques, tels 15 que, par exemple, l'acétate de cérium(III) ou l'éthylhexanoate de cérium(III), ou des mélanges de ceux-ci.

De préférence, on réalise la stabilisation à l'aide de phénothiazine, d'hydroquinone, d'éther monométhylque 20 d'hydroquinone, de N-oxyde de 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, de N-oxyde de 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine, de 2,6-tert-butyl-4-méthylphénol ou de mélanges de ceux-ci.

On utilise, de manière tout particulièrement 25 préférée, la phénothiazine en tant qu'inhibiteur de polymérisation.

On a déterminé les indices de peroxyde dans les exemples suivants selon la méthode acide acétique 30 glacial-KI (Römpp Chemie Lexikon, 9ème édition, pages 3299 et 1341 ainsi que Einheitsmethoden der Deutschen

Gesellschaft für Fettwissenschaft, C-VI 6a, détermination de l'indice de peroxyde selon Sully).

Exemple 1 :

5 On a déterminé les indices de peroxyde de différents alcools. A cet effet, on a chauffé chacun des alcools dans un récipient à agitation pendant deux heures à 100°C. Dans le récipient à agitation on a mis une
10 l'alcool à l'air dans un flacon de verre de 1L. On a conservé les alcools pendant 8 semaines à l'air.

	méthanol	0,3 meq/kg
	éthanol	0,3 meq/kg
15	n-butanol	0,6 meq/kg
	2-éthylhexanol	1,5 meq/kg
	5-éthyl-5-hydroxyméthyl-1,3-dioxanne	12,6 meq/kg
	tripropylèneglycol	2,3 meq/kg
	1,6-hexanediol	0,3 meq/kg
20	triméthylolpropane triéthoxylé	7,4 meq/kg
	cyclohexanol	163 meq/kg

Exemple 2 :

25 Préparation : On a chauffé du cyclohexanol dans un récipient à agitation pendant deux heures à 100°C. Dans le récipient à agitation on a mis une couverture d'azote. Ensuite, on a versé 500 mL du cyclohexanol traité
thermiquement à l'air dans un flacon de verre de 1L. Une fois par jour, on a agité vigoureusement le flacon. Au
30 bout de 7 jours, on a mis en oeuvre le cyclohexanol ainsi

traité. L'indice de peroxyde de l'alcool était de 38 meq/kg.

Synthèse : On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 1 L équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 175 g du cyclohexanol pré-traité, 3,4 g d'acide p-toluènesulfonique et 140 g de cyclohexane. On a rempli le piège avec du cyclohexane. Au bout de 2 heures à 95°C, on a ajouté goutte à goutte 165 g d'acide méthacrylique et 35 mg de phénothiazine en environ 2 minutes. On a élevé la température de réaction à 120°C en retirant le cyclohexane. En 25 heures, à une température de fond de 120°C, on a piégé au total 75 g de phase aqueuse.

Le mélange réactionnel contenait 1 mmole de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,03 mmole d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Le réacteur ne contenait aucun polymère visible.

Exemple 3

On a préparé le cyclohexanol de la manière décrite dans l'exemple 2. L'indice de peroxyde de l'alcool était de 38 meq/kg.

Synthèse : On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 1 L équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 165 g d'acide méthacrylique, 175 g du cyclohexanol prétraité, 3,4 g d'acide p-toluènesulfonique, 630 mg de phénothiazine et 140 g de cyclohexane. On a rempli le piège avec du cyclohexane. On a élevé la température de réaction à 120°C en retirant le cyclohexane. En 25

heures, à une température de fond de 120°C, on a piégé au total 79 g de phase aqueuse.

Le mélange réactionnel contenait 18 mmoles de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,47 mmole
5 d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Le réacteur ne contenait aucun polymère visible.

Exemple comparatif 1

10 On a préparé le cyclohexanol de la manière décrite dans l'exemple 2. L'indice de peroxyde de l'alcool était de 43 meq/kg.

Synthèse : On a introduit, dans un ballon à quatre cols
15 de 1 L équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 165 g d'acide méthacrylique, 175 g du cyclohexanol prétraité, 35 mg de phénothiazine, 3,4 g d'acide p-toluènesulfonique et 140 g de cyclohexane. On a rempli le piège avec du
20 cyclohexane. On a du élever la température de réaction à 120°C en retirant le cyclohexane.

Le mélange réactionnel contenait 1 mmole de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,02 mmole
25 d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Lors d'un chauffage, le contenu du réacteur a polymérisé.

Exemple 4

On a préparé le cyclohexanol de la manière décrite dans l'exemple 2. L'indice de peroxyde de l'alcool était de 43 meq/kg.

Synthèse : On a introduit, dans un ballon à quatre
5 cols de 1 L équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 175 g du cyclohexanol prétraité, 3,4 g d'acide p-toluènesulfonique et 140 g de cyclohexane et on a chauffé à 95°C. On a chauffé le contenu du réacteur en 30
10 minutes. Après avoir atteint la température de réaction de 95°C, on a tout de suite commencé le dosage de l'acide méthacrylique. On a rempli le piège avec du cyclohexane. En 2 heures, on a ajouté goutte à goutte 165 g d'acide méthacrylique et 35 mg de phénothiazine. On a élevé la
15 température de réaction à 120°C en retirant le cyclohexane. En 25 heures, à une température de fond de 120°C, on a piégé au total 77 g de phase aqueuse.

Le mélange réactionnel contenait 1 mmole de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,02 mmole
20 d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Le débit de dosage était de 83 g d'acide méthacrylique par heure et par litre de volume de réacteur.

25 Il s'est formé une quantité mineure de polymère sur la paroi du ballon qui n'était pas gênante.

Exemple 5

On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 2 L
30 équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 326 g

de n-butanol, 12,8 g d'acide sulfurique à 96% et 240 mg de peroxyde d'hydrogène (à 30% en poids dans de l'eau). On a rempli le piège avec du n-butanol. Au bout de 2 heures à 95°C, on a ajouté goutte à goutte 288 g d'acide acrylique et 72 mg de phénothiazine en environ 2 minutes. En 3,5 heures, à une température de fond allant de 95°C à 105°C et sous une pression de 500 mbars, on a piégé au total 66 g de phase aqueuse.

L'indice de peroxyde était de 14 meq/kg d'alcool. Le mélange réactionnel contenait 1,1 mmole de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,08 mmole d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Le réacteur ne contenait aucun polymère visible.

Exemple 6

On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 2 L équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 288 g d'acide acrylique, 326 g de n-butanol, 288 mg de phénothiazine, 12,8 g d'acide sulfurique à 96% et 240 mg de peroxyde d'hydrogène (à 30% en poids dans de l'eau). On a rempli le piège avec du n-butanol. En 4 heures, à une température de fond allant de 90°C à 105°C et sous une pression de 500 mbars, on a piégé au total 69 g de phase aqueuse.

L'indice de peroxyde était de 14 meq/kg d'alcool. Le mélange réactionnel contenait 4,4 mmoles de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,31 mmole d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.

Le réacteur ne contenait aucun polymère visible.

Exemple comparatif 2

On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 2 L
5 équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une
ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 288 g
d'acide acrylique, 326 g de n-butanol, 72 mg de
phénothiazine, 12,8 g d'acide sulfurique à 96% et 240 mg
de peroxyde d'hydrogène (à 30% en poids dans de l'eau) et
10 on a chauffé à 95°C. On a rempli le piège avec du n-
butanol. Ensuite, on a du piéger la phase aqueuse sous
une pression de 500 mbars.

L'indice de peroxyde était de 14 meq/kg d'alcool. Le
mélange réactionnel contenait 1,1 mmole de phénothiazine
15 par kg d'alcool, correspondant à 0,08 mmole d'inhibiteur
de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de
l'alcool.

Au bout d'une heure, le contenu du réacteur a
polymérisé.

20

Exemple 7

On a introduit, dans un ballon à quatre cols de 2 L
équipé d'un agitateur KPG, d'un thermomètre, d'une
ampoule à brome et d'un piège à eau de Deau-Starck, 326 g
25 de n-butanol, 12,8 g d'acide sulfurique à 96% et 240 mg
de peroxyde d'hydrogène (à 30% en poids dans de l'eau) et
on a chauffé à 95°C. On a chauffé le contenu du réacteur
en 30 minutes. Après avoir atteint la température de
réaction de 95°C, on a tout de suite commencé le dosage
30 de l'acide acrylique. On a rempli le piège avec du n-
butanol. En 2 heures, on a ajouté goutte à goutte 288 g

d'acide acrylique et 72 mg de phénothiazine. En 3,5 heures, à une température de fond allant de 95°C à 105°C et sous une pression de 500 mbars, on a piégé 66 g de phase aqueuse.

- 5 L'indice de peroxyde était de 14 meq/kg d'alcool. Le mélange réactionnel contenait 1,1 mmole de phénothiazine par kg d'alcool, correspondant à 0,08 mmole d'inhibiteur de polymérisation par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool.
- 10 Le débit de dosage était de 72 g d'acide acrylique par heure et par litre de volume de réacteur.
- Le réacteur ne contenait aucun polymère visible.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'esters d'acide (méth)acrylique au moyen de l'estérification d'acide (méth)acrylique ou de la transestérification d'esters d'acide (méth)acrylique avec des alcools, caractérisé en ce que l'on
- 5
- a) dose l'acide (méth)acrylique ou l'ester d'acide (méth)acrylique à un débit inférieur à 250 g par heure et par litre de volume de réacteur et/ou
- 10
- b) utilise, par meq/kg d'indice de peroxyde de l'alcool, qui est déterminé selon le procédé de Sully, au moins 0,2 mmole d'inhibiteur de polymérisation par kg d'alcool et/ou
- 15
- c) traite thermiquement l'alcool en l'absence d'eau avant l'estérification ou la transestérification.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on réalise les étapes de procédé a) et b) et éventuellement c).
- 20
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'indice de peroxyde de l'alcool mis en oeuvre est d'au moins 0,1 meq/kg.
4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, l'on met en oeuvre des monoalcools ou des polyols en C₁ à C₁₂.
- 25
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, en tant qu'alcool, le méthanol, l'éthanol, le n-butanol, l'alcool 2-éthylhexylique et/ou le diméthylaminoéthanol.
- 30
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre, en vue de

stabiliser l'acide (méth)acrylique ou l'ester d'acide (méth)acrylique, des composés du groupe des N-oxydes, des phénols, des quinones, des amines aromatiques, des hydroxylamines, des imines, des sulfonamides, des oximes, 5 des composés contenant du phosphore, des composés contenant du soufre, des sels métalliques et/ou des mélanges des groupes cités.

7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise la phénothiazine en tant 10 qu'inhibiteur de polymérisation.