

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 755**

51 Int. Cl.:

**C07C 67/343** (2006.01)

**C07C 69/54** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2017 PCT/GB2017/053075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2018 WO18069702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2017 E 17787553 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 3526191**

54 Título: **Un proceso para la producción de ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturados y un catalizador para la misma**

30 Prioridad:

**14.10.2016 GB 201617534**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.10.2024**

73 Titular/es:

**MITSUBISHI CHEMICAL UK LIMITED (100.0%)  
Cassel Works New Road  
Billingham TS23 1LE, GB**

72 Inventor/es:

**EASTHAM, GRAHAM RONALD;  
IGGO, JONATHAN AINSLEY y  
BEAUMONT, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 982 755 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

Un proceso para la producción de ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturados y un catalizador para la misma

La presente invención se refiere a un proceso para la producción de ésteres de ácido carboxílico etilénicamente insaturados, particularmente ésteres de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados, más particularmente ésteres del ácido acrílico tales como (alq)acrilatos de alquilo, particularmente (met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilatos de metilo, mediante la condensación de ésteres de ácido carboxílico con formaldehído o una fuente del mismo en presencia de bases, en particular, pero no exclusivamente, a un proceso para la producción de ésteres alquílicos del ácido (met)acrílico, por ejemplo, metacrilato de metilo, mediante la condensación de ésteres alquílicos propiónicos, por ejemplo, propionato de metilo, con formaldehído o una fuente del mismo en presencia de una base de este tipo. La invención es particularmente relevante para la producción de metacrilato de metilo (MMA).

Tales ésteres pueden prepararse haciendo reaccionar un éster alcanoico de fórmula  $R^3-CH_2-COOR^4$ , donde  $R^3$  y  $R^4$  son cada uno, independientemente, un sustituyente adecuado conocido en la técnica de los compuestos acrílicos tal como un grupo alquilo, especialmente un grupo alquilo inferior que contiene, por ejemplo, 1-4 átomos de carbono, con una fuente de metileno adecuada tal como formaldehído. Así pues, pueden prepararse, por ejemplo, ésteres alquílicos del ácido metacrílico, especialmente metacrilato de metilo, mediante la reacción catalítica de propionato de metilo, con formaldehído como fuente de metileno.

Tal como se ha mencionado anteriormente, un método de producción conocido para MMA es la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) a MMA usando formaldehído. El documento US6544924 describe la producción de ésteres de ácido etilénicamente insaturados mediante la reacción catalítica de un éster de ácido alcanoico, especialmente propionato de metilo, con formaldehído en presencia de un catalizador soportado sobre sílice. La producción de metacrilato de metilo (MMA) a partir de propionato de metilo, metanol y formalina usando estos catalizadores se llevó a cabo a 350°C y dio como resultado rendimientos de MMA y MA de entre el 3 y el 12%, y selectividades para MMA y MA de entre el 88 y el 97%. Michael Beaumont: "Towards a low temperature, liquid phase methyl methacrylate process through mechanism-guided process design - The University of Liverpool Repository", 1 de septiembre de 2016, XP055427805 describe un proceso catalizado por base para la producción de MMA a partir de propionato de metilo y formaldehído.

Se sabe que la eficiencia catalítica de un catalizador usado para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado puede disminuir a lo largo de un periodo de tiempo.

El documento WO00/58298 describe un proceso para la producción de  $\alpha$ -metilenolactonas e hidrocarbilenos  $\alpha$ -sustituídos calentando lactonas y formaldehído en presencia de una base. La base puede regenerarse mediante el contacto con oxígeno ( $O_2$ ) a temperaturas elevadas de hasta 500°C. El uso de temperaturas altas es desventajoso desde un punto de vista económico.

Según la presente invención se proporciona un proceso para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mediante la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico, en donde el proceso produce una segunda sal metálica básica y donde el proceso incluye la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con:

- a) dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o
- b) carbonato de dimetilo,

para regenerar el correactivo de metilcarbonato metálico básico, en donde el proceso es tal como se define en la reivindicación 1.

Ventajosamente, la reacción anterior de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico produce dióxido de carbono ( $CO_2$ ) como subproducto. Convenientemente, por lo tanto, al menos parte del dióxido de carbono ( $CO_2$ ) utilizado en el primer aspecto es dióxido de carbono ( $CO_2$ ) de subproducto.

Preferiblemente, cuando se usa dióxido de carbono ( $CO_2$ ), la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) puede llevarse a cabo en presencia de metanol. Cuando se usa  $CO_2$  junto con carbonato de dimetilo, el uso de metanol es opcional porque el carbonato de dimetilo actúa como fuente de metanol tras la reacción. Por lo tanto, el proceso de la invención incluye la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con:

- a) dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y

b) carbonato de dimetilo, opcionalmente en presencia de metanol,

para regenerar el correactivo de metilcarbonato metálico básico.

- 5 Ventajosamente, la reacción anterior de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico produce metanol como subproducto. Convenientemente, por lo tanto, al menos parte del metanol, cuando se usa, es tal metanol de subproducto.

- 10 El proceso para la producción del éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, de la presente invención puede ser un proceso discontinuo o continuo. Preferiblemente, el proceso es un proceso continuo.

- 15 La reacción puede tener lugar en la fase sólida/líquida, la fase líquida, la fase líquida/gaseosa o una combinación de las mismas. Preferiblemente, la reacción tiene lugar en la fase líquida. Por consiguiente, uno cualquiera o más del éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, el formaldehído o una fuente adecuada del mismo, el éster de ácido carboxílico, el correactivo de metilcarbonato metálico básico y la segunda sal metálica básica pueden estar disueltos en la fase líquida, normalmente, al menos el formaldehído o una fuente adecuada del mismo, el éster de ácido carboxílico y el correactivo de metilcarbonato metálico básico están disueltos en la fase líquida, más normalmente, al menos el 80% p/p de cada o cualquier componente mencionado anteriormente está disuelto en la misma, lo más normalmente, al menos el 90% p/p, especialmente, al menos el 95% p/p, lo más especialmente, cada uno o cualquiera de los componentes mencionados anteriormente están completamente disueltos en la fase líquida.

#### **Correactivo de metilcarbonato metálico básico**

- 25 Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico usado en la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado en el presente documento puede ser cualquier correactivo de este tipo suficientemente básico para desprotonar el éster de ácido carboxílico, tal como propionato de metilo. Más preferiblemente, el correactivo es capaz de esto en la fase líquida a la temperatura de reacción. Normalmente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico es un metilcarbonato de un metal del grupo I o grupo II. Para no dar lugar a dudas, por metales del grupo I, tal como se usa en la presente, se entienden litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb) y cesio (Cs). Para no dar lugar a dudas, por metales del grupo II, tal como se usa en el presente documento, se entienden berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba). Preferiblemente, el metal del grupo I o grupo II se selecciona de potasio (K), cesio (Cs), rubidio (Rb) o bario (Ba), más preferiblemente, de cesio (Cs) o rubidio (Rb). Lo más preferiblemente, el metal del grupo I o grupo II se selecciona de cesio (Cs).

- 35 Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico puede seleccionarse de metilcarbonato de potasio, metilcarbonato de sodio, metilcarbonato de cesio, metilcarbonato de rubidio o metilcarbonato de bario, más preferiblemente, metilcarbonato de cesio o metilcarbonato de rubidio, lo más preferiblemente, metilcarbonato de cesio.

- 40 Los correactivos de metilcarbonato metálico básico adecuados incluyen metilcarbonatos de cesio (Cs) o rubidio (Rb). Ventajosamente, los correactivos de metilcarbonato metálico básico usados en el proceso de la presente invención proporcionan conversiones y selectividades notablemente elevadas para los productos de reacción de la invención.

- 45 Los correactivos de metilcarbonato de metal del grupo I o II básico son aquellos metilcarbonatos de metal del grupo I o II que son al menos parcialmente solubles en una fase líquida a temperaturas de hasta 300°C, más normalmente, a temperaturas de hasta 250°C, lo más preferiblemente, a temperaturas de hasta 200°C.

- 50 El correactivo de metilcarbonato metálico básico puede estar presente en una fase líquida durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado en cualquier forma adecuada. Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico puede estar disuelto, normalmente, disuelto de manera sustancialmente completa en la fase líquida, o la fase líquida y el correactivo de metilcarbonato metálico de metal básico juntos pueden estar en forma de una suspensión, en la que una proporción del correactivo de metilcarbonato metálico básico está disuelta en la fase líquida y una proporción no está disuelta y, por lo tanto, permanece en forma sólida. Más preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico está disuelto de manera sustancialmente completa en la fase líquida.

- 55 Una reacción continua para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado puede realizarse con parte de los reactivos en una fase sólida o gaseosa, pero se realiza preferiblemente con los reactivos disueltos en la fase líquida.

- 60 Una reacción discontinua para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado puede realizarse con parte de los reactivos en una fase sólida o gaseosa, pero se realiza preferiblemente con los reactivos disueltos en una fase líquida. Sin restringirse a la teoría, en una reacción discontinua, una fase líquida y el correactivo de metilcarbonato metálico básico juntos pueden estar en forma de una suspensión al principio de la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado pero puede disolverse más del correactivo de metilcarbonato metálico básico en la fase líquida a medida que la reacción avanza debido a la formación de metanol, en la que el correactivo de metilcarbonato metálico básico puede ser más soluble, de modo que el correactivo de metilcarbonato

metálico básico puede tener una concentración mayor en la fase líquida al final de la reacción. Para no dar lugar a dudas, la referencia a la cantidad de correactivo de metilcarbonato metálico básico disuelta en la fase líquida es la cantidad disuelta en la fase líquida cuando está a la temperatura a la que se llevará a cabo la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

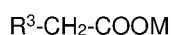
En una realización, el correactivo de metilcarbonato metálico básico usado en la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado está completamente saturado en la fase líquida. Preferiblemente, cuando el correactivo de metilcarbonato metálico básico está completamente saturado en la fase líquida, cualquier correactivo de metilcarbonato metálico básico que esté presente en forma no disuelta puede ser capaz de disolverse en la fase líquida a medida que reaccione el correactivo de metilcarbonato metálico básico.

Preferiblemente, al menos parte del correactivo de metilcarbonato metálico básico está disuelto en la fase líquida durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

### **Segunda sal metálica básica**

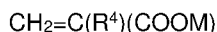
El proceso de la presente invención produce una segunda sal metálica básica. La segunda sal metálica básica es normalmente la sal metálica correspondiente del reactivo de éster de ácido carboxílico y/o la sal metálica correspondiente del producto de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente producto de éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado. Para no dar lugar a dudas, la segunda sal metálica básica puede comprender cualquier metal presente en la reacción, por ejemplo, cualquier metal como el introducido en la forma del correactivo de metilcarbonato metálico básico. La segunda sal metálica básica puede comprender uno o más metales. La segunda sal metálica básica puede comprender una o ambas de la sal metálica del reactivo de éster de ácido carboxílico y la sal metálica del producto de éster carboxílico etilénicamente insaturado, más preferiblemente la segunda sal metálica básica en la presente documento comprende tanto la sal metálica del reactivo de éster de ácido carboxílico como la sal metálica del producto de éster carboxílico etilénicamente insaturado.

Por consiguiente, cuando la segunda sal metálica básica es la sal metálica correspondiente del reactivo de éster de ácido carboxílico, la segunda sal metálica básica es normalmente un carboxilato metálico de la siguiente fórmula:



donde M es un metal del correactivo de metilcarbonato metálico y  $R^3$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente un grupo metilo.

Por consiguiente, cuando la segunda sal metálica básica es la sal metálica correspondiente del producto de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente producto de éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, la segunda sal metálica básica es normalmente un carboxilato metálico de la siguiente fórmula:



donde M es un metal del correactivo de metilcarbonato metálico básico y  $R^4$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente un grupo metilo.

Preferiblemente, la segunda sal metálica básica es una sal básica de un metal del grupo I o grupo II. Más preferiblemente, la segunda sal metálica básica es un propionato y/o metacrilato de un metal del grupo I o grupo II. Para no dar lugar a dudas, los metales del grupo I y grupo II se definen como en relación con el correactivo de metilcarbonato metálico básico. Preferiblemente, la segunda sal metálica básica se selecciona de propionato de potasio, propionato de cesio, propionato de rubidio, propionato de bario, metacrilato de potasio, metacrilato de cesio, metacrilato de rubidio o metacrilato de bario, más preferiblemente, de propionato de cesio, propionato de rubidio, metacrilato de cesio o metacrilato de rubidio. Lo más preferiblemente, la segunda sal metálica básica se selecciona de propionato de cesio y/o metacrilato de cesio.

Normalmente, el metal de la segunda sal metálica básica será el mismo que el metal del correactivo de metilcarbonato metálico básico.

La segunda sal metálica básica puede estar presente en la fase líquida durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado en cualquier forma adecuada. Preferiblemente, la segunda sal metálica básica puede estar disuelta, normalmente, disuelta de manera sustancialmente completa en la fase líquida, o la fase líquida y la segunda sal metálica básica juntas pueden estar en forma de una suspensión, en la que una proporción de la segunda sal metálica básica está disuelta en la fase líquida y una proporción no está disuelta y, por lo tanto, permanece en forma sólida. Más preferiblemente, la segunda sal metálica básica está disuelta de manera sustancialmente completa en la fase líquida.

Preferiblemente, al menos parte de la segunda sal metálica básica está en la fase líquida.

La segunda sal metálica básica también puede actuar como correactivo en la reacción. Sin embargo, los carboxilatos metálicos básicos, tales como carboxilatos de metales del grupo I o grupo II, son bases relativamente pobres para el proceso de la invención y no son capaces de provocar una desprotonación suficiente del reactivo de éster de ácido carboxílico para permitir una velocidad de reacción aceptable, particularmente a escala industrial. Por consiguiente, el proceso de la presente invención incluye la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, para regenerar el correactivo de metilcarbonato metálico básico. Como el correactivo de metilcarbonato metálico básico es más básico que la segunda sal metálica, es capaz de provocar una desprotonación suficiente del reactivo de éster de ácido carboxílico para permitir una velocidad de reacción aceptable. Por consiguiente, se ha descubierto sorprendentemente que el proceso de la presente invención posibilita que la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mediante la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico, se vuelva más viable desde un punto de vista comercial.

La etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, da como resultado la regeneración del correactivo de metilcarbonato metálico básico. Por consiguiente, por lo tanto, el correactivo metilcarbonatado metálico básico regenerado es el mismo que el correactivo de metilcarbonato metálico básico.

Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado es un metilcarbonato de un metal del grupo I o grupo II. Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado puede seleccionarse de metilcarbonato de potasio, metilcarbonato de sodio, metilcarbonato de cesio, metilcarbonato de rubidio o metilcarbonato de bario, más preferiblemente, metilcarbonato de cesio o metilcarbonato de rubidio, lo más preferiblemente, metilcarbonato de cesio.

Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado es metilcarbonato de cesio.

El correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado puede estar presente en la fase líquida durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado en cualquier forma adecuada. Preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado puede estar disuelto, normalmente, disuelto de manera sustancialmente completa en la fase líquida, o la fase líquida y el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado juntos pueden estar en forma de una suspensión, en la que una proporción del correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado está disuelta en la fase líquida y una proporción no está disuelta y, por lo tanto, permanece en forma sólida. Más preferiblemente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado está disuelto de manera sustancialmente completa en una fase líquida.

Preferiblemente, al menos parte del correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado está en la fase líquida.

Ventajosamente, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado producido a través de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo tal como se define en el presente documento, es más básico que las segundas sales metálicas básicas y, por tanto, tiene mejor capacidad para provocar la desprotonación del reactivo de éster de ácido carboxílico. Por consiguiente, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado producido a través de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, es suficientemente básica para provocar una desprotonación suficiente del reactivo de éster de ácido carboxílico. Preferiblemente, en el presente documento al menos el 30% del metal base durante un proceso continuo está en forma del metilcarbonato metálico básico para la conversión adicional del éster de ácido al producto.

Preferiblemente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente 250°C. Preferiblemente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a una temperatura de entre aproximadamente 100°C y 250°C, más preferiblemente, entre aproximadamente 130°C y 220°C, lo más preferiblemente, entre aproximadamente 150°C y 200°C.

Preferiblemente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a presión. Preferiblemente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y/o carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a una presión de entre aproximadamente la presión atmosférica y 2000 psi, más preferiblemente, entre aproximadamente 100 psi y 1000 psi, lo más preferiblemente, entre aproximadamente 200 psi y 750 psi.

El metanol, cuando está presente, puede añadirse adicionalmente al reactor o puede estar presente en la fase líquida debido a su formación durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado o puede estar presente en la fase líquida debido al uso de hemiacetal de formaldehído (alcoform) como fuente de formaldehído.

Ventajosamente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, puede dar como resultado la producción del reactivo de éster de ácido carboxílico. Por ejemplo, cuando se usa dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) en presencia de metanol, puede producirse el reactivo de éster metílico correspondiente. Por ejemplo, cuando se usa carbonato de dimetilo, puede producirse el reactivo de éster metílico correspondiente. Por ejemplo, cuando se usan dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y carbonato de dimetilo, puede producirse el reactivo de éster metílico correspondiente.

Ventajosamente, el éster de ácido carboxílico producido a través de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, puede recircularse de vuelta a la reacción.

La cantidad de metanol, cuando está presente, está normalmente en el intervalo de 0,5 a 500 moles de metanol por mol de correactivo de metilcarbonato metálico básico, preferiblemente, de 1 a 50 moles de metanol por mol de correactivo de metilcarbonato metálico básico, más preferiblemente, de 2 a 10 moles de metanol por mol de correactivo de metilcarbonato metálico básico, de 5 a 10 moles de metanol por mol de correactivo de metilcarbonato metálico básico.

Preferiblemente, la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo puede llevarse a cabo en un periodo de tiempo de aproximadamente 5 minutos a 24 horas, más preferiblemente, a lo largo de aproximadamente 30 minutos a 12 horas, lo más preferiblemente, a lo largo de aproximadamente 1 hora a 3 horas.

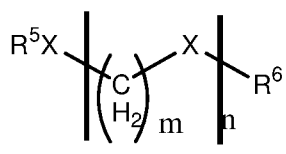
La etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, puede realizarse una o varias veces durante el proceso. Por ejemplo, en una reacción discontinua para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, la segunda sal metálica básica puede ponerse en contacto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, una vez al final de la reacción. Después de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, al final de una reacción discontinua, el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado resultante puede extraerse y/o purificarse de la fase líquida y, por ejemplo, usarse en un proceso adicional. En una reacción continua para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, la segunda sal metálica básica puede ponerse en contacto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, cualquier número de veces adecuado y en intervalos de tiempo adecuados para permitir que la reacción transcurra a una velocidad aceptable. Alternativamente, o adicionalmente, en una reacción continua para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, la segunda sal metálica básica puede ponerse en contacto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, de forma continua.

El correactivo de metilcarbonato metálico básico es el mismo que el correactivo de metilcarbonato metálico básico regenerado. Por consiguiente, los correactivos usados en el proceso de la presente invención pueden actuar catalíticamente de modo que el correactivo de metilcarbonato metálico básico pueda regenerarse a partir de la segunda sal metálica básica mediante el contacto con dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo. Por consiguiente, los presentes inventores han descubierto sorprendentemente que el proceso puede realizarse catalíticamente. La posibilidad de realizar el proceso catalíticamente es una ventaja particular en un proceso continuo donde la regeneración del correactivo de metilcarbonato metálico básico permite que el proceso transcurra de forma continua.

Dicho correactivo de metilcarbonato metálico básico, dicha segunda sal metálica básica y/o dicho metilcarbonato metálico básico regenerado pueden proporcionar del 90 al 100% en peso del metal total presente en la fase líquida, tal como el 95, el 99, el 99,5 o el 99,9% en peso del metal total presente en la fase líquida, más preferiblemente de forma sustancial el 100% en peso del metal total presente en la fase líquida en función del peso sólido total de metales presentes en la fase líquida. Normalmente, no están presentes otros tipos metálicos en la fase líquida para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado por encima de un nivel traza que no sean las sales metálicas básicas como las definidas en el presente documento, en particular no está presente ningún tipo metálico que no sean las sales de metales del grupo I o grupo II en la fase líquida, más particularmente, ningún tipo metálico que no sean las sales de metales del grupo I o grupo II como las definidas más particularmente en el presente documento.

### **Formaldehído**

Una fuente adecuada de formaldehído puede ser un compuesto de fórmula I



donde  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se seleccionan independientemente de hidrocarburos  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$  o H, X es O, n es un número entero de 1 a 100, y m es 1.

Preferiblemente,  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  se seleccionan independientemente de alqueno, arilo o alquilo  $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ , tal como se definen en el presente documento, o H, más preferiblemente, alquilo  $\text{C}_1\text{--C}_{10}$  o H, lo más preferiblemente, alquilo  $\text{C}_2\text{--C}_6$  o H, especialmente, metilo o H. Preferiblemente, n es un número entero de 1 a 10, más preferiblemente de 1 a 5, especialmente, 1-3. Sin embargo, pueden usarse otras fuentes de formaldehído que incluyen trioxano.

Por lo tanto, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que pueda proporcionar una fuente de formaldehído. Los ejemplos de esta incluyen, pero no se limitan a, metilal (1,1-dimetoximetano), trioxano, polioximetilenos  $\text{R}^1\text{--O--}(\text{CH}_2\text{--O})_i\text{--R}^2$ , donde  $\text{R}^1$  y/o  $\text{R}^2$  son grupos alquilo o hidrógeno, i=de 1 a 100, paraformaldehído, formalina (formaldehído, metanol, agua) y otras composiciones en equilibrio tales como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo. Sin embargo, no se usan fuentes de formaldehído que contengan más del 30% de agua en la reacción o al menos no se usan preferiblemente en la reacción.

Normalmente, los polioximetilenos son formales o hemiformales superiores de formaldehído y metanol  $\text{CH}_3\text{--O--}(\text{CH}_2\text{--O})_i\text{--CH}_3$  ("formal-i") o  $\text{CH}_3\text{--O--}(\text{CH}_2\text{--O})_i\text{--H}$  ("hemiformal-i"), donde i=de 1 a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal que no sea metilo. Por lo tanto, la fuente de formaldehído también puede ser un polioximetileno de fórmula  $\text{R}^{31}\text{--O--}(\text{CH}_2\text{--O})_i\text{--R}^{32}$ , donde  $\text{R}^{31}$  y  $\text{R}^{32}$  pueden ser grupos iguales o diferentes y al menos uno se selecciona de un grupo alquilo  $\text{C}_2\text{--C}_{10}$ , por ejemplo,  $\text{R}^{31}$  = isobutilo y  $\text{R}^{32}$  = metilo.

La formalina puede usarse como materia prima para el formaldehído, pero generalmente se deshidrata antes de usarla en la reacción. Preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación del 25 al 65%:del 0,01 al 25%:del 25 al 70% en peso. Más preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación del 30 al 60%:del 0,03 al 20%:del 35 al 60% en peso. Lo más preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación del 35 al 55%:del 0,05 al 18%:del 42 al 53% en peso.

Preferiblemente, una fuente adecuada de formaldehído puede seleccionarse de formalina (formaldehído, metanol, agua), poliformaldehído de bajo peso molecular (paraformaldehído), formaldehído gaseoso, hemiacetal de formaldehído (alcoform), trioxano, formaldehído anhidro o formaldehído de un proceso de secado destilativo, u otras fuentes de formaldehído donde el nivel de agua sea <30%, más preferiblemente, <20% en peso del nivel de formaldehído, más preferiblemente, poliformaldehído de bajo peso molecular (paraformaldehído), hemiacetal de formaldehído (alcoform) o formaldehído anhidro, lo más preferiblemente, hemiacetal de formaldehído (alcoform) o formaldehído anhidro, especialmente, una fuente adecuada de formaldehído puede ser hemiacetal de formaldehído (alcoform). Se prefiere el uso de paraformaldehído, trioxano, formaldehído anhidro y hemiacetal de formaldehído (alcoform), especialmente, hemiacetal de formaldehído (alcoform), dado que esto reduce la necesidad de retirar agua del proceso. La fuente adecuada de formaldehído puede generarse mediante un proceso de secado destilativo tal como el descrito en el documento WO9964387, en cuyo caso puede contener, además de formaldehído, metanol y niveles bajos de agua, un disolvente, de la forma más adecuada propionato de metilo usado para ayudar en la deshidratación destilativa.

El producto que contiene formaldehído descrito en el documento WO9964387 y adecuado como fuente de formaldehído para la presente invención se obtiene a partir de una disolución de formaldehído que comprende formaldehído, agua y metanol, donde dicho producto que contiene formaldehído contiene sustancialmente menos agua que dicha disolución de formaldehído. El producto que contiene formaldehído se obtiene mediante un proceso que comprende destilar una disolución de formaldehído en presencia de un compuesto que incorpora agua, tal como propionato de metilo, de modo que el producto que contiene formaldehído se recupere como un complejo con metanol y normalmente también incluya el compuesto que incorpora agua. El proceso de destilación del formaldehído puede integrarse en el proceso de la presente invención de modo que el producto que contiene formaldehído se suministre directamente al presente proceso. Ventajosamente, también puede estar presente propionato de metilo en esta fuente de formaldehído de modo que el propionato de metilo y formaldehído y metanol puedan suministrarse todos ellos desde una corriente de producto de destilación reactiva de este tipo.

Preferiblemente, la mezcla de reacción, por ejemplo, la mezcla que comprende formaldehído o una fuente adecuada del mismo y un éster de ácido carboxílico, contiene menos de aproximadamente el 5% de agua en peso (p/p). Más preferiblemente, la mezcla de reacción, por ejemplo, la mezcla que comprende formaldehído o una fuente adecuada del mismo y un éster de ácido carboxílico, contiene menos de aproximadamente el 2% de agua en peso. Lo más preferiblemente, la mezcla de reacción, por ejemplo, la mezcla que comprende formaldehído o una fuente adecuada

del mismo y un éster de ácido carboxílico, puede contener desde aproximadamente el 0,1 hasta el 1,0% de agua en peso.

Preferiblemente, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo puede tener un contenido de agua de menos de aproximadamente el 15% en peso (p/p), más preferiblemente menos de aproximadamente el 5% p/p, lo más preferiblemente menos de aproximadamente el 1% p/p. Preferiblemente, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo es esencialmente anhidro.

En ciertas realizaciones, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo es hemiacetal de formaldehído (alcoform). Ventajosamente, el uso de hemiacetal de formaldehído (alcoform) proporciona formaldehído anhidro.

### **Disolvente**

Tal como se indica en detalle anteriormente, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo y el éster de ácido carboxílico y el primer correactivo de sal metálica básica, la segunda sal metálica básica y/o el correactivo de sal metálica de basicidad aumentada están disueltos preferiblemente en la fase líquida. Esta fase líquida puede incluir un disolvente para la reacción.

Por consiguiente, el proceso de la presente invención puede comprender además opcionalmente uno o más disolventes.

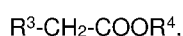
Preferiblemente, el disolvente es total o sustancialmente aprótico. Se tabulan disolventes apróticos adecuados en la Tabla A-1, págs. 112-114, de "NonAqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology" de Josef Barthel, Heiner-J. Gores, Georg Schmeer y Rudolf Wachter, *Topics in Current Chemistry*, vol. 111, página 33, 1983, en las secciones "Aprotic protophilic solvents", "Aprotic protophobic solvents", "Low permittivity electron donor solvents" e "Inert solvents". Preferiblemente, el disolvente es un disolvente protofílico aprótico o un disolvente protofóbico aprótico, más preferiblemente, un disolvente protofílico aprótico. Preferiblemente, el disolvente se selecciona de dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU o DMI), 3-metil-2-oxazolidinona, carbonato de propileno, dietilacetamida, 1-metil-2-pirrolidinona, triamida hexametilfosfórica, piridina, tetrametilurea, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, acetona, 2-butanona, 3-pentanona, acetofenona, nitrometano, nitrobenzono, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano), dietil éter, diisopropil éter, 1,4-dioxano, carbonato de dimetilo, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano, diglima, benceno, ciclohexano, xileno o tolueno. Más preferiblemente, el disolvente se selecciona de dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU o DMI), 3-metil-2-oxazolidinona, dietilacetamida, 1-metil-2-pirrolidinona, triamida hexametilfosfórica, piridina, tetrametilurea, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, propionitrilo, benzonitrilo, acetona, 2-butanona, 3-pentanona, acetofenona, nitrometano, nitrobenzono, 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano), dietil éter, diisopropil éter, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, 1,2-dimetoxietano o diglima. Lo más preferiblemente, el disolvente se selecciona de dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida (DMAc), 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1H)-pirimidinona (DMPU), 1,3-dimetil-2-imidazolidinona (DMEU o DMI), 3-metil-2-oxazolidinona, dietilacetamida, 1-metil-2-pirrolidinona, triamida hexametilfosfórica, piridina, tetrametilurea, dimetilsulfóxido, acetonitrilo, propionitrilo, nitrometano o 1,1-dióxido de tetrahidrotiofeno (sulfolano).

El metanol, cuando está presente, puede introducirse en la mezcla de reacción desde la fuente de formaldehído. Sin embargo, estos alcoholes deben usarse normalmente junto con los disolventes como los detallados anteriormente y deben estar presentes en la fase líquida en cantidades menores de aproximadamente el 50% en peso, preferiblemente, menores de aproximadamente el 45% en peso, más preferiblemente, menores de aproximadamente el 20% en peso en función del peso total de la fase líquida.

Ventajosamente, el uso de los disolventes como los que se describen en el presente documento puede mejorar la velocidad de la reacción.

### **Reactivo**

El reactivo de éster de ácido carboxílico puede ser cíclico o no cíclico. Preferiblemente, el reactivo de éster de ácido carboxílico no es cíclico. Preferiblemente, el reactivo de éster de ácido carboxílico es de la siguiente fórmula:



donde  $R^4$  es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , más preferiblemente, un grupo metilo, y  $R^3$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente un grupo metilo.

Por tanto, según un segundo aspecto de la presente invención se proporciona un proceso para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mediante la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico



no cíclico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico, donde el proceso produce una segunda sal metálica básica y donde el proceso incluye la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con:

a) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o

b) carbonato de dimetilo,

para regenerar el correactivo de metilcarbonato metálico básico y el proceso es como se define en la reivindicación 1.

Preferiblemente, el éster de ácido carboxílico según cualquier aspecto de la presente invención es propionato de metilo.

### **Productos**

Preferiblemente, el éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado producido mediante el proceso de la presente invención se selecciona de metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo o metacrilato de butilo o la sal metálica del ácido metacrílico, lo más preferiblemente, metacrilato de metilo o la sal metálica del ácido metacrílico.

El proceso de la invención es particularmente adecuado para la producción de ésteres alquílicos del ácido metacrílico. Convenientemente, los ésteres del ácido metacrílico son metacrilatos de alquilo ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ), normalmente producidos a partir de la reacción del éster del ácido propiónico correspondiente con formaldehído o una fuente adecuada del mismo en presencia de la sal metálica básica, preferiblemente, la producción de metacrilato de metilo (MMA) a partir de propionato de metilo.

Ventajosamente, se ha descubierto que el proceso de la presente invención produce niveles notablemente bajos de productos secundarios no deseados en la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico no cíclico para producir un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

Ventajosamente, se ha demostrado que la selectividad para el producto de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado del proceso de la presente invención no disminuye sustancialmente con velocidades de conversión aumentadas como cabría esperar normalmente. Normalmente, en procesos de la técnica anterior, la selectividad disminuye a medida que aumenta la velocidad de conversión debido, sin restringirse a la teoría, a la producción de más productos secundarios no deseados durante la reacción a dichas velocidades de conversión más elevadas. Sin embargo, en el proceso de la presente invención se producen niveles notablemente bajos de productos secundarios no deseados y, por lo tanto, se ha descubierto sorprendentemente que el proceso de la presente invención produce velocidades de conversión mejoradas, a la vez que mantiene, o mejora, la selectividad para el producto de éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

Asimismo, el subproducto principal de la presente invención es el aducto de metanol con el éster metacrilato (3-metoxiisobutirato de metilo) o la sal metálica básica del aducto de metanol con el ácido metacrílico (3-metoxiisobutirato de metal). Estos pueden convertirse fácilmente en el metacrilato correspondiente mediante un proceso catalizado por una base (ya sea *in situ* o en un proceso separado). Por lo tanto, estos subproductos no conducen a una pérdida irreversible de selectividad y pueden descartarse necesariamente cuando se calcula la selectividad global de la reacción.

La separación y/o la purificación del éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, a partir del reactivo de éster de ácido carboxílico sin reaccionar pueden realizarse mediante cualquier método adecuado conocido en la técnica.

Preferiblemente, en un proceso discontinuo, la etapa de retirar el éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, se realiza al final de la reacción.

Preferiblemente, en una reacción continua, la etapa de retirar el éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, puede realizarse en cualquier(cualesquiera) momento(s) adecuado(s) a lo largo del proceso o puede realizarse de un modo continuo.

### **Condiciones de reacción**

El proceso de la presente invención puede incluir opcionalmente una etapa inicial antes de la reacción del formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico. Preferiblemente, el proceso de la presente invención puede incluir opcionalmente una etapa inicial de hacer reaccionar el formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un primer correactivo de sal metálica básica antes del proceso según los aspectos primero o segundo de la presente invención.

Preferiblemente, el primer correactivo de sal metálica básica puede ser una sal de un metal del grupo I o grupo II. Preferiblemente, el primer correactivo de sal metálica básica puede seleccionarse de óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, metilcarbonatos, alcóxidos, tales como metóxidos y *t*-butóxidos, fluoruros y fosfatos de metales del grupo I o grupo II, más preferiblemente, el primer correactivo de sal metálica básica se selecciona de metóxidos, carbonatos o metilcarbonatos de metales del grupo I o grupo II. Para no dar lugar a dudas, por metales del grupo I, tal como se usa en el presente documento, se entienden litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb) y cesio (Cs). Para no dar lugar a dudas, por metales del grupo II, tal como se usa en el presente documento, se entienden berilio (Be), magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba). Preferiblemente, el metal del grupo I o grupo II se selecciona de potasio (K), cesio (Cs), rubidio (Rb) o bario (Ba), más preferiblemente, de cesio (Cs) o rubidio (Rb). Lo más preferiblemente, el metal del grupo I o grupo II se selecciona de cesio (Cs).

Preferiblemente, el primer correactivo de sal metálica básica puede seleccionarse de óxido de potasio, óxido de cesio, óxido de sodio, óxido de rubidio, óxido de bario, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de sodio, hidróxido de rubidio, hidróxido de bario, fosfato de potasio, fosfato de cesio, fosfato de sodio, fosfato de rubidio, fosfato de bario, metóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de rubidio, *t*-butóxido de sodio, *t*-butóxido de potasio, *t*-butóxido de rubidio, *t*-butóxido de cesio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de sodio, carbonato de rubidio, carbonato de bario, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, hidrogenocarbonato de rubidio, hidrogenocarbonato de cesio, hidrogenocarbonato de bario, más preferiblemente, metóxido de cesio, metóxido de rubidio, carbonato de cesio, carbonato de rubidio, lo más preferiblemente, carbonato de cesio.

Preferiblemente, la producción del éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, puede realizarse a una temperatura inferior a aproximadamente 300°C, más preferiblemente, inferior a aproximadamente 280°C, lo más preferiblemente, inferior a aproximadamente 240°C, especialmente, inferior a aproximadamente 190°C, por ejemplo, desde aproximadamente 80°C hasta 250°C, más preferiblemente desde aproximadamente 100°C hasta 200°C, especialmente desde aproximadamente 120°C hasta 190°C. Ventajosamente, el proceso de la presente invención puede llevarse a cabo a temperaturas inferiores de las que cabría esperar normalmente a partir de la técnica anterior que describe las reacciones en fase gaseosa. Esto es particularmente sorprendente, dado que la desprotonación del propionato de metilo (MeP) en su reacción con formaldehído se produce a temperaturas elevadas en procesos industriales.

Preferiblemente, la producción del éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, puede realizarse a una presión de entre aproximadamente 5 y 2000 psi, más preferiblemente, entre aproximadamente 10 y 1000 psi, lo más preferiblemente, entre aproximadamente presión atmosférica o 14 y 500 psi. Normalmente, la presión puede seleccionarse de tal manera que los reactivos se mantengan disueltos en la fase líquida a una temperatura dada.

Los reactivos pueden alimentarse al reactor de forma independiente o después mezclarlos previamente.

El formaldehído o la fuente adecuada del mismo puede añadirse al reactor que contiene una fase líquida que comprende el éster de ácido carboxílico junto con la sal metálica básica disuelta a cualquier velocidad adecuada. Normalmente, en un proceso discontinuo, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo se añade al reactor que contiene una fase líquida que comprende el éster de ácido carboxílico junto con la sal metálica básica disuelta a una velocidad que es adecuada para mantener el éster de ácido carboxílico en un exceso molar en comparación con dicho formaldehído o fuente adecuada del mismo.

Por "exceso molar", tal como se usa en el presente documento, se entiende, a menos que se especifique lo contrario, que el formaldehído o la fuente adecuada del mismo está presente en cantidades al menos un 1% en moles menores, preferiblemente, al menos un 5% en moles menores, más preferiblemente, al menos un 10% en moles menores que la cantidad de éster de ácido carboxílico en función de la cantidad total de formaldehído o la fuente adecuada del mismo y éster de ácido carboxílico presente en la fase líquida.

Por ejemplo, en un proceso discontinuo, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo puede añadirse al reactor a una velocidad de desde aproximadamente un 1 hasta un 10% en moles/minuto en relación con el éster de ácido carboxílico.

Preferiblemente, la relación molar de formaldehído o la fuente adecuada del mismo respecto al éster de ácido carboxílico se mantiene a de aproximadamente 1:100 a 1:2, más preferiblemente, de aproximadamente 1:50 a 1:5 durante el transcurso del proceso.

Preferiblemente, en una reacción discontinua, la relación molar de la sal metálica básica respecto al éster de ácido carboxílico añadido a la fase líquida es de aproximadamente 5:1 a 0,2:1, más preferiblemente, la relación molar es de aproximadamente 2:1 a 0,4:1, lo más preferiblemente, la relación molar es de aproximadamente 2:1 a 0,5:1.

Preferiblemente, la fase líquida compuesta por el éster de ácido carboxílico, la sal metálica básica y el disolvente opcional se calienta hasta aproximadamente la temperatura a la que se realizará la reacción antes de añadir el

formaldehído o la fuente adecuada del mismo. Preferiblemente, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo se calienta hasta aproximadamente la temperatura a la que se realizará la reacción antes de mezclarlo con la fase líquida. Un experto en la técnica apreciará que la fase líquida compuesta por el éster de ácido carboxílico, la sal metálica básica y el disolvente opcional puede calentarse hasta una temperatura 30°C por encima o por debajo de la temperatura a la que se realizará la reacción.

Normalmente, durante un proceso continuo, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo se añade al reactor, que contiene una fase líquida que comprende el éster de ácido carboxílico junto con la sal metálica básica disuelta, a una velocidad que mantiene el éster de ácido carboxílico en exceso molar en comparación con dicho formaldehído o fuente adecuada del mismo en la fase líquida. En una reacción continua, el formaldehído o la fuente adecuada del mismo puede alimentarse a la fase líquida que comprende el éster de ácido carboxílico y la sal metálica básica disuelta junto con más reactivo de éster de ácido carboxílico y/o la sal metálica básica.

Para no dar lugar a dudas, el término "exceso molar", tal como se usa haciendo referencia a una reacción continua, tiene el mismo significado que se ha descrito anteriormente para una reacción discontinua.

Preferiblemente, en una reacción continua, la relación molar de sal metálica básica respecto al éster de ácido carboxílico puede mantenerse a de 5:1 a 0,2:1, más preferiblemente, de aproximadamente 2:1 a 0,4:1, lo más preferiblemente, de aproximadamente 2:1 a 0,5:1 en la fase líquida.

Ventajosamente, ya sea en una reacción discontinua o en una continua, la adición del formaldehído o la fuente adecuada del mismo al reactor del modo en que se ha definido anteriormente da como resultado, sorprendentemente, una velocidad de conversión mejorada. Ventajosamente, la adición de formaldehído o la fuente adecuada del mismo al reactor del modo que se ha definido anteriormente limita, sorprendentemente, la acumulación de formaldehído, reduciendo de este modo las reacciones secundarias no deseadas que producen productos secundarios no deseados.

Ventajosamente, sin restringirse a la teoría, la adición de formaldehído o una fuente adecuada del mismo a la fase líquida que contiene el éster de ácido carboxílico junto con el correactivo de metilcarbonato metálico básico disuelto y el disolvente opcional posibilita calentar el formaldehído hasta la temperatura de reacción sin ningún riesgo de descomposición catalizada por el correactivo de metilcarbonato metálico básico.

En una reacción discontinua, los tiempos de contacto para los reactivos en presencia del correactivo de metilcarbonato metálico básico dependen de la temperatura, la presión y la concentración de la sal metálica básica, pero son normalmente de entre 2 minutos y 12 horas, más preferiblemente, 5 minutos y 8 horas, lo más preferiblemente, 10 minutos y 4 horas.

En una reacción continua, los tiempos de permanencia promedio en el reactor pueden corresponder a los tiempos de contacto en una reacción discontinua tal como se han expuesto anteriormente.

La cantidad de correactivo de metilcarbonato metálico básico usada en el proceso de la presente invención no es necesariamente crítica y será determinada por los aspectos prácticos del proceso en el que se emplee. Sin embargo, la cantidad de base se elegirá generalmente para conseguir la selectividad y el rendimiento óptimos. No obstante, el experto apreciará que la cantidad mínima de base debe ser suficiente para provocar una desprotonación suficiente del éster de ácido carboxílico a fin de permitir una velocidad de reacción aceptable.

La cantidad relativa de reactivos usados en o alimentados al proceso de la invención puede variar dentro de amplios límites. La relación más preferida dependerá de la forma del formaldehído y de la capacidad de la base para liberar formaldehído a partir de las especies formaldehídicas. Así pues, las sustancias formaldehídicas muy reactivas donde uno o ambos de  $R^{31}$  y  $R^{32}$  en  $R^{31}O-(CH_2-O)_iR^{32}$  es H requieren relaciones relativamente bajas. Cuando las sustancias formaldehídicas son de baja reactividad, por ejemplo, cuando ni  $R^{31}$  ni  $R^{32}$  es H, tal como, por ejemplo, en  $CH_3O-CH_2-OCH_3$  o en trioxano, las más preferidas son relaciones más altas.

El proceso según cualquier aspecto de la presente invención puede comprender además opcionalmente uno o más alcoholes. Preferiblemente, un(os) alcohol(es) opcional(es) para su uso en la reacción básica de la presente invención es el metanol. La cantidad de metanol no es crítica. Generalmente, la cantidad usada es tan baja como lo permita en la práctica su presencia en algunas fuentes de formaldehído, a menos que el metanol se elija también como disolvente de la reacción, aunque, si se desea, también pueden usarse disolventes separados o adicionales.

La relación molar de alcohol, cuando está presente en la reacción, respecto al éster de ácido carboxílico normalmente está dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 3:1 a 1:10, lo más preferiblemente, de 2:1 a 1:5.

La relación molar de metanol, cuando está presente en la reacción, respecto al éster de ácido carboxílico normalmente está dentro del intervalo de 20:1 a 1:20, preferiblemente de 3:1 a 1:10, lo más preferiblemente, de 2:1 a 1:5.

**Agentes de secado**

Tal como se ha mencionado anteriormente, debido a la fuente de formaldehído, también puede estar presente agua en la mezcla de reacción. Dependiendo de la fuente de formaldehído, puede ser necesario retirar parte de o toda el agua de la misma antes de la reacción. Tal como se ha mencionado anteriormente, mantener unos niveles de agua inferiores a los de la fuente de formaldehído puede ser ventajoso para la eficiencia de la reacción y/o la posterior purificación de los productos.

Por lo tanto, el proceso de la presente invención además puede comprender opcionalmente uno o más agentes de secado. Los agentes de secado adecuados incluyen sulfato de sodio anhidro, sulfato de magnesio anhidro, tamices moleculares (diversos tamaños de poro), óxido de calcio, cloruro de calcio, carbonato de potasio, oxazolidinas, ortoésteres de fórmula general  $RC(OR)_3$ , óxido de aluminio, gel de sílice, carbón activo, montmorillonita y mezclas de estos.

Alternativamente, o adicionalmente, el proceso de la presente invención puede comprender opcionalmente una etapa de deshidratación. Preferiblemente, la etapa de deshidratación opcional puede realizarse antes de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, o después de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo, más preferiblemente, antes de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo.

La etapa de deshidratación, cuando se usa, puede realizarse mediante cualquier método adecuado. En una realización, la etapa de deshidratación, cuando se usa, puede realizarse disolviendo la fase líquida en metanol y después haciendo pasar la disolución resultante a través de un tamiz molecular. En una realización alternativa, la etapa de deshidratación, cuando se usa, puede realizarse mediante destilación ultrarrápida.

En un proceso continuo, la etapa de deshidratación, cuando se usa, puede incluir opcionalmente la etapa de captura de dióxido de carbono ( $CO_2$ ).

Ventajosamente, el uso de una etapa de captura de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) significa que el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) capturado puede recircularse al proceso de la presente invención. Por ejemplo, cuando se usa destilación ultrarrápida, puede incluirse una etapa de captura de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) después de que se haya realizado la destilación ultrarrápida.

**Definiciones**

El término "alquilo", cuando se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, alquilo  $C_1$  a  $C_{12}$  e incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo y heptilo, preferiblemente, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, pueden ser lineales o ramificados. Preferiblemente, los grupos alquilo son lineales.

El término "alquenilo" debe entenderse como el "alquilo" anterior salvo que al menos un enlace carbono-carbono en el mismo está insaturado y, por consiguiente, el término se refiere a grupos alquenilo  $C_2$  a  $C_{12}$ .

Debe interpretarse que el término "alq" o similares, en ausencia de información que indique lo contrario, concuerda con la definición anterior de "alquilo".

El término "arilo", cuando se usa en el presente documento, incluye grupos carbocíclicos aromáticos o pseudoaromáticos, de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como aniones fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, grupos que pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo sustituido o no sustituido, alquilo (grupo que puede estar de por sí no sustituido, sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), Het (grupo que puede estar de por sí no sustituido, sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), halo, ciano, nitro,  $OR^{19}$ ,  $OC(O)R^{20}$ ,  $C(O)R^{21}$ ,  $C(O)OR^{22}$ ,  $NR^{23}R^{24}$ ,  $C(O)NR^{25}R^{26}$ ,  $SR^{29}$ ,  $C(O)SR^{30}$  o  $C(S)NR^{27}R^{28}$  donde  $R^{19}$  a  $R^{30}$  representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (grupo alquilo que puede estar de por sí no sustituido, sustituido o terminado tal como se define en el presente documento), o, en el caso de  $R^{21}$ , halo, nitro, ciano o amino.

El término "halo", cuando se usa en el presente documento, significa un grupo cloro, bromo, yodo o fluoro, preferiblemente, cloro o fluoro.

El término "Het", cuando se usa en el presente documento, incluye sistemas de anillos de cuatro a doce miembros, preferiblemente de cuatro a diez miembros, cuyos anillos contienen uno o más heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre y mezclas de los mismos, y cuyos anillos contienen ninguno, uno o más dobles enlaces, o pueden ser de carácter no aromático, parcialmente aromático o totalmente aromático. Los sistemas de anillos pueden ser monocíclicos, bicíclicos o condensados. Cada grupo "Het" identificado en el presente documento puede estar no sustituido o sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, oxo, alquilo (grupo alquilo que puede estar de por sí no sustituido o sustituido o terminado tal como se define en el presente documento),  $-OR^{19}$ ,  $-OC(O)R^{20}$ ,  $-C(O)R^{21}$ ,  $-C(O)OR^{22}$ ,  $-N(R^{23})R^{24}$ ,  $-C(O)N(R^{25})R^{26}$ ,  $-SR^{29}$ ,  $-C(O)SR^{30}$  o  $-C(S)N(R^{27})R^{28}$ , donde  $R^{19}$  a  $R^{30}$

representan cada uno independientemente hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (grupo alquilo que puede estar de por sí 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. Así pues, el término "Het" incluye grupos tales como azetidino, pirrolidino, imidazolo, indolo, furano, oxazolo, isoxazolo, oxadiazolo, tiazolo, tiadiazolo, triazolo, oxatriazolo, tiatriazolo, piridazino, morfolino, pirimidino, pirazino, quinolino, isoquinolino, piperidino, pirazolo y piperazino opcionalmente sustituidos. La sustitución en Het puede estar en un átomo de carbono del anillo Het o, cuando sea apropiado, en uno o más de los heteroátomos.

Los grupos "Het" también pueden estar en forma de un *N*-óxido.

Los términos "base" o "básica/o", cuando se usan en el presente documento, significan, a menos que se especifique lo contrario, una especie química o entidad molecular que tiene al menos un par disponible de electrones capaces de formar un enlace covalente con hidrógeno (protón) o con el orbital vacante de otra especie. La base puede ser una base de Bronsted o una base de Lewis. Para no dar lugar a dudas, una base de Bronsted es una especie química o entidad molecular capaz de aceptar un hidrógeno (protón) de un ácido (es decir, un aceptor de hidrógeno) o la entidad molecular o especie química correspondiente. Para no dar lugar a dudas, una base de Lewis es una especie química o entidad molecular capaz de proporcionar un par de electrones y, por tanto, capaz de coordinarse con un ácido de Lewis, para producir así un aducto de Lewis.

El término "homogéneo", tal como se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, un proceso en el que todos los componentes, tales como los reactivos, la sal metálica básica y, cuando está presente, el disolvente, están en la misma fase.

El término "heterogéneo", tal como se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, un proceso en el que uno o más de los componentes, tales como los reactivos, la sal metálica básica y, cuando está presente, el disolvente, están en una fase diferente de los componentes restantes.

El término "proceso discontinuo", tal como se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, un proceso en el que una cantidad especificada de reactivos se hace reaccionar para obtener producto en condiciones de reacción. La reacción generalmente continúa hasta que se hayan agotado los reactivos.

El término "proceso continuo", tal como se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, un proceso en el que los reactivos se alimentan al reactor y los productos se extraen del reactor después de que comience la reacción y durante el proceso. La reacción generalmente continúa hasta que se apague el reactor.

El término "correactivo", tal como se usa en el presente documento, significa, a menos que se especifique lo contrario, un componente que se consume junto con otros reactivos durante la reacción.

También se da a conocer el uso de a) dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o b) carbonato de dimetilo, para regenerar un correactivo de metilcarbonato metálico básico a partir de una segunda sal metálica básica que se ha producido durante la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mediante la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico.

A continuación se describirán realizaciones de la invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y figuras, y únicamente a modo de ilustración en las que:

La Figura 1 muestra una representación de la conversión de propionato de cesio frente a la temperatura

La Figura 2 muestra una representación de la conversión de propionato de cesio frente a la presión de dióxido de carbono

La Figura 3 muestra una representación de la conversión de metacrilato de cesio frente a la temperatura

La Figura 4 muestra una representación de la conversión de sal de cesio frente a la temperatura

La Figura 5 muestra una representación de la conversión de metacrilato de cesio frente a la presión de dióxido de carbono

La Figura 6 muestra una representación de la conversión de sal de cesio frente a la presión de dióxido de carbono.

**Ejemplos****Ejemplo 1**

La mezcla de salida de sales no volátiles procedentes de la reacción de formaldehído y propionato de metilo en presencia de metilcarbonato de cesio (que contiene aproximadamente un 57% de propionato de cesio, un 22% de metacrilato de cesio y un 21% de metilcarbonato de cesio) se cargó en un autoclave. El autoclave se presurizó lentamente con dióxido de carbono hasta una presión de 40 bar y después se selló. La mezcla se calentó hasta una temperatura de reacción de 180°C durante 2 horas y después se enfrió hasta temperatura ambiente. La presión residual se liberó lentamente. La mezcla de salida se analizó usando espectroscopía de RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  en  $d_4$ -metanol.

Los resultados se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1**

Número de tanda	Entrada	Metilcarbonato de cesio /%	Propionato de cesio /%	Metacrilato de cesio /%
1	sales no volátiles	21	57	22
2	Final de la tanda 1	64	17	20
3	Final de la tanda 2	81	5	14
4	Final de la tanda 3	87	1	12
5	Final de la tanda 4	93	traza	7

Los resultados muestran que sustancialmente todo el propionato de cesio se convierte a metilcarbonato de cesio después de cinco (5) tandas de regeneración.

**Ejemplo 2**

Se disolvió propionato de cesio en 9 ml de metanol para formar una disolución de 5 mmol y se añadió a un reactor. El reactor se cargó entonces con  $\text{CO}_2$  hasta una presión de 15 bar y se selló. La mezcla de reacción se calentó hasta una temperatura de 160°C durante un periodo de tiempo de 1 hora (con incrementos de temperatura de 2°C/min). Una vez que la mezcla de reacción había alcanzado esta temperatura, la reacción se dejó transcurrir durante 2 horas. Se midió la conversión a metilcarbonato de cesio.

**Ejemplos 3-9**

Se repitió el ejemplo 2 con la excepción de que se usaron sales metálicas básicas, presiones de  $\text{CO}_2$  y temperaturas variables según la tabla 2.

**Tabla 2**

Ejemplo n.º	Sal metálica básica al comienzo de la reacción	Presión de $\text{CO}_2$ / Bar	Temperatura/ °C	Tiempo de reacción/ horas	Conversión en metilcarbonato metálico/ %
2	CsP	15	160	2	36
3	CsP	40	160	2	43
4	CsP	40	180	2	71
5	CsP <sup>+</sup>	40	200	2	88
6	RbP	40	200	2	81
7	KP	40	200	2	88
8	CsMA	40	200	2	63
9	CsP*	40	160	2	29

\* tanda de reacción con 2 ml de DMAc

Todos los ejemplos muestran que la reactivación de una sal metálica básica, es decir, la formación de un metilcarbonato metálico a partir de una sal de propionato o metacrilato metálico, es posible.

**Experimentos de regeneración con propionato de cesio**

Se realizaron reacciones de regeneración adicionales en muestras de propionato de cesio en metanol.

Las variables de reacción que se examinaron para determinar su efecto sobre la conversión de la reacción eran:

1. temperatura de reacción y
2. presión de  $\text{CO}_2$ .

Para cada conjunto de datos, las conversiones reportadas se basan en el análisis de RMN de las disoluciones de salida de la reacción.

### Ejemplo 10

#### Examen del efecto de la temperatura de reacción sobre la conversión de CsP a CsMC (tandas 1-6)

Se examinó la dependencia de la conversión de CsP a CsMC con la temperatura de reacción. Todas las reacciones se realizaron a una presión de CO<sub>2</sub> de 25 bar, con una relación molar 1:50 de CsP:MeOH y un tiempo de reacción de dos horas. Se varió la temperatura para cada tanda con las reacciones realizadas a cada una de las temperaturas 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C y 220°C (tandas 1-6, respectivamente). Los resultados se muestran en la Figura 1.

Tal como se muestra en la figura 1, no se produce ninguna conversión a 120°C pero a medida que se incrementa la temperatura de reacción, hay un incremento estable en la conversión, que alcanza un máximo de conversión del 72% a 180°C. Hay una disminución en la conversión cuando la temperatura se incrementa por encima de 180°C.

### Ejemplo 11

#### Examen del efecto de la presión de CO<sub>2</sub> sobre la conversión de CsP a CsMC (tandas 7-13)

La siguiente variable considerada fue la presión de CO<sub>2</sub> cargada en el autoclave al comienzo de la reacción. Todas las reacciones se realizaron con una relación molar 1:50 de CsP:MeOH, una temperatura de reacción de 160°C y un tiempo de reacción de dos horas. Se varió la presión para cada tanda con las reacciones realizadas a cada una de las presiones 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 39 bar (tandas 7-13, respectivamente). Después de añadir el CO<sub>2</sub>, la presión siempre experimentó una caída debido a que el gas se disolvía en el disolvente metanólico. A medida que se incrementó la temperatura de la mezcla de reacción, la presión del reactor aumentó tal como cabía esperar. Todos los valores notificados para las presiones de dióxido de carbono son para las presiones cargadas en el autoclave al comienzo del experimento cuando los contenidos están a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la figura 2.

Tal como se muestra en la figura 2, se consiguieron mayores conversiones de propionato de cesio a metilcarbonato de cesio cuando se incrementó la presión de carga de CO<sub>2</sub>.

Hay una tendencia general al alza en la conversión. El aumento de la presión de 10 a 40 bar en los experimentos con CsP proporcionó un incremento del 10% en la conversión.

#### Experimentos de regeneración con metacrilato de cesio

Las variables de reacción que se examinaron para determinar su efecto sobre la conversión de la reacción de propionato de cesio también se evaluaron para determinar la conversión de metacrilato de cesio.

Para cada conjunto de datos, las conversiones notificadas se basan en el análisis de RMN de las disoluciones de salida de la reacción.

### Ejemplo 12

#### Examen del efecto de la temperatura sobre la reacción de disoluciones de metacrilato de cesio en metanol (tandas 14-19)

La dependencia de la conversión de CsMA a CsMC con la temperatura de reacción fue la primera variable que se examinó. Todas las reacciones se realizaron a una presión de CO<sub>2</sub> de 25 bar, con una relación molar 1:50 de CsMA:MeOH y un tiempo de reacción de dos horas. Se varió la temperatura para cada tanda con las reacciones realizadas a cada una de las temperaturas 120°C, 140°C, 160°C, 180°C, 200°C y 220°C (tandas 14-19, respectivamente). Los resultados se muestran en la Figura 3.

Tal como se muestra en la figura 3, no se produce ninguna conversión a 120°C pero a medida que se incrementa la temperatura de reacción, hay un incremento estable en la conversión, que alcanza un máximo de conversión del 60% a 200°C. Hay una disminución en la conversión cuando la temperatura se incrementa por encima de 200°C.

El efecto de la temperatura sobre el grado de conversión de las dos sales de cesio (metacrilato y propionato) se compara en la Figura 4.

### Ejemplo 13

#### Examen del efecto de la presión de CO<sub>2</sub> sobre la reacción de disoluciones de metacrilato de cesio en metanol (tandas 20-22)

La siguiente variable considerada fue la presión de CO<sub>2</sub> cargada en el autoclave al comienzo de la reacción. Todas las reacciones se realizaron con una relación molar 1:50 de CsMA:MeOH, una temperatura de reacción de 160°C y un tiempo de reacción de dos horas. Se varió la presión para cada tanda con las reacciones realizadas a cada una de las presiones 10, 15, 20, 25, 30, 35 y 39 bar (tandas 20-22, respectivamente). Todos los valores notificados para las presiones de dióxido de carbono son para las presiones cargadas en el autoclave al comienzo del experimento cuando los contenidos están a temperatura ambiente. Los resultados se muestran en la figura 5.

Tal como se muestra en la figura 5, para las tres presiones de CO<sub>2</sub> añadidas al comienzo del experimento (25 bar, 35 bar y 39 bar) se observó muy poco cambio en el grado de conversión de metacrilato de cesio.

La comparación del efecto de la presión de dióxido de carbono sobre la conversión de las sales de cesio, propionato de cesio y metacrilato de cesio, se muestra en la Figura 6.

### Ejemplo 14

#### Experimentos de regeneración llevados a cabo con múltiples sales de cesio (tandas 23-24)

Una mezcla de salida real de la reacción de condensación de MeP y formaldehído que emplea CsMC como catalizador de la reacción contendrá mezclas de sales de Cs que será necesario reconvertir a CsMC.

Los experimentos se llevaron a cabo usando mezclas de propionato de cesio y metacrilato de cesio para determinar si compiten o no en la reacción de regeneración por el metanol y dióxido de carbono disponibles. El % de conversión de CsP y CsMA a CsMC se llevó a cabo con disoluciones en metanol que contenían mezclas molares 1:1 de CsP y CsMA. Los experimentos se llevaron a cabo con 25 bar de CO<sub>2</sub> y durante un tiempo de reacción de dos horas. Los experimentos se llevaron a cabo a 160 °C y 180°C. Los resultados de estos experimentos se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3**

Número de tanda	Temperatura / °C	Mezclas para las tandas 23 y 24		Experimentos con un único componente	
		% de conversión de CsMA	% de conversión de CsP	% de conversión de CsMA	% de conversión de CsP
23	160	20%	48%	17%	51%
24	180	37%	75%	42%	71%

Los resultados en la tabla 3 muestran, dentro del margen de error experimental, que el nivel de conversión de las sales propionato de cesio y metacrilato de cesio en los experimentos con sales mezcladas es similar al observado en los experimentos con una única sal.

### Ejemplo 15

#### Experimentos de regeneración usando carbonato de dimetilo

En un autoclave Hastelloy de 1 l se añadieron propionato de metilo (62,04 g, 0,70 moles), metoxicarbonato de cesio (56,57 g, 0,27 moles), *N,N*-dimetilacetamida (127,10 g, 1,46 moles) y carbonato de dimetilo (68,47 g, 0,76 moles). A continuación, el autoclave se selló, se sometió a prueba la presión y después se calentó hasta 160°C. A esta temperatura se añadió alcoform de metilo (55% en peso de formaldehído, 36,90 ml, 0,68 moles) a una velocidad de 1,23 ml/min durante un período de treinta minutos. A continuación, se calentó el autoclave durante noventa minutos más antes de enfriarlo hasta temperatura ambiente.

A continuación, el contenido del autoclave se destiló al vacío para eliminar todos los compuestos volátiles con un punto de ebullición inferior al de la dimetilacetamida. Esto deja como residuo de reacción la dimetilacetamida y las sales de cesio. Los compuestos volátiles se pesaron y se analizaron usando un GC de Agilent. Esto permitió determinar el número de moles de metacrilato de metilo en los compuestos volátiles.

El residuo de la destilación al vacío se suspendió en una mezcla de propionato de metilo (62,04 g, 0,70 moles) y carbonato de dimetilo (68,47 g, 0,76 moles), y esta mezcla fue la alimentación para el autoclave.

A continuación, se llevó a cabo un experimento en autoclave con esta mezcla del mismo modo que el experimento inicial.



Se llevaron a cabo siete experimentos en total de este modo (tandas 1-7), y el número de moles de MMA producidos en cada ciclo y el número acumulativo de moles se muestran en la tabla 4.

5

Tabla 4

Número de ciclo	Moles de MMA producidos
1	0,08
2	0,12
3	0,06
4	0,13
5	0,13
6	0,14
7	0,13
<b>Moles acumulados de MMA producidos</b>	<b>0,79</b>

Lo que puede observarse a partir de la tabla 4 es que partiendo de 0,27 moles de catalizador de cesio, metoxicarbonato de cesio, se han producido 0,79 moles de MMA en estos experimentos de recirculación. Esto muestra que el catalizador se ha recirculado completamente tres veces a lo largo de los siete experimentos de reciclado y que no hay una aparente disminución en la cantidad de MMA producido en cada ciclo a medida que incrementa el número de ciclos.

10

### Conclusiones

15

Se han llevado a cabo varios experimentos de regeneración de metilcarbonato de cesio usando sistemas tanto de un único componente como tanto de múltiples componentes que contenían propionato de cesio y metacrilato de cesio. Se ha sacado varias conclusiones a partir de los resultados experimentales.

20

En los experimentos tanto con propionato de cesio como con metacrilato de cesio, aumentar la temperatura de reacción aumenta el nivel de conversión hasta una temperatura de meseta a la que el nivel de conversión disminuye.

En los experimentos tanto con propionato de cesio como con metacrilato de cesio, aumentar la presión de dióxido de carbono añadida al comienzo de los experimentos da como resultado un aumento en la conversión. Cuando se regeneraron como parte de un sistema mezclado, el propionato de cesio y metacrilato de cesio no muestran ningún signo de que estén compitiendo por el dióxido de carbono y el metanol presentes en la disolución de reacción.

25

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 están disponibles para inspección pública con esta memoria descriptiva, y el contenido de todos estos artículos y documentos se incorpora al presente documento por referencia.

30

Todas las características que se dan a conocer en esta memoria descriptiva (que incluyen cualesquiera reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos) y/o todas las etapas de cualquier método o proceso que se da a conocer de este modo pueden combinarse en cualquier combinación, excepto combinaciones en las que al menos algunas de estas características y/o etapas sean mutuamente excluyentes.

35

Cada característica que se da a conocer en esta memoria descriptiva (que incluyen cualesquiera reivindicaciones, resumen y dibujos adjuntos) puede reemplazarse por características alternativas que sirvan para un fin idéntico, equivalente o similar, a menos que se indique expresamente lo contrario. Por tanto, a menos que se indique expresamente lo contrario, cada característica que se da a conocer es únicamente un ejemplo de una serie genérica de características equivalentes o similares.

40

La invención no se limita a los detalles de la(s) realización(realizaciones) precedente(s).

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso, opcionalmente, un proceso continuo, para la producción de un éster de ácido carboxílico etilénicamente insaturado, preferiblemente un éster de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -etilénicamente insaturado, mediante la reacción de formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un correactivo de metilcarbonato metálico básico, en donde el proceso produce una segunda sal metálica básica, en donde el proceso incluye la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con:

- a) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y opcionalmente, metanol, y/o
- b) carbonato de dimetilo,

para regenerar el correactivo de metilcarbonato metálico básico, y en donde el formaldehído o la fuente adecuada del mismo se añade al reactor, que contiene una fase líquida que comprende el éster de ácido carboxílico junto con la sal metálica básica disuelta, a una velocidad que mantiene el éster de ácido carboxílico en un exceso molar en comparación con dicho formaldehído o fuente adecuada del mismo en la fase líquida.

2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde al menos parte del dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) es dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) de subproducto.

3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde, cuando se usa dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) se lleva a cabo en presencia de metanol.

4. Un proceso según la reivindicación 3, en donde al menos parte del metanol es metanol de subproducto.

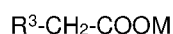
5. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde el proceso comprende una etapa de deshidratación.

6. Un proceso según la reivindicación 5, en donde la etapa de deshidratación se lleva a cabo después de la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con dióxido de carbono y, opcionalmente, metanol, y/o carbonato de dimetilo.

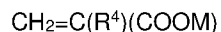
7. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde la reacción tiene lugar con los reactivos y el correactivo disueltos en la fase líquida.

8. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde el correactivo de metilcarbonato metálico básico es un metilcarbonato de un metal del grupo I o grupo II, opcionalmente en donde el correactivo de metilcarbonato metálico básico es metilcarbonato de cesio.

9. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde la segunda sal metálica básica es un carboxilato metálico de la siguiente fórmula:



donde M es un metal del correactivo de metilcarbonato metálico básico y  $\text{R}^3$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , preferiblemente un grupo metilo o es un carboxilato metálico de la siguiente fórmula:



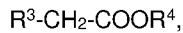
donde M es un metal del correactivo de metilcarbonato metálico básico y  $\text{R}^4$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_4$ , preferiblemente un grupo metilo;

opcionalmente, la segunda sal metálica básica es una sal de un metal del grupo I o grupo II, preferiblemente un propionato y/o metacrilato de un metal del grupo I o grupo II, preferiblemente propionato de cesio y/o metacrilato de cesio.

10. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con a) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o b) carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a una temperatura inferior a aproximadamente  $250^\circ\text{C}$  y/o

en donde la etapa de poner en contacto la segunda sal metálica básica con a) dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y, opcionalmente, metanol, y/o b) carbonato de dimetilo, se lleva a cabo a una presión de entre aproximadamente presión atmosférica y 2000 psi.

11. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde el reactivo de éster de ácido carboxílico es de la siguiente fórmula:



donde  $R^4$  es un grupo alquilo, preferiblemente un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , más preferiblemente, un grupo metilo, y  $R^3$  es hidrógeno o un grupo alquilo  $C_1$  a  $C_4$ , preferiblemente un grupo metilo.

5 12. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde el proceso incluye una etapa inicial de hacer reaccionar el formaldehído o una fuente adecuada del mismo con un éster de ácido carboxílico en presencia de un primer correactivo de sal metálica básica antes del proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1-11.

10 13. Un proceso según la reivindicación 12, en donde el primer correactivo de sal metálica básica es una sal de un metal del grupo I o grupo II, opcionalmente, en donde el primer correactivo de sal metálica básica se selecciona de óxidos, hidróxidos, carbonatos, hidrogenocarbonatos, metilcarbonatos, alcóxidos, preferiblemente metóxidos y *t*-butóxidos, fluoruros y fosfatos de metales del grupo I o grupo II, preferiblemente en donde el primer correactivo de sal metálica básica se selecciona de óxido de potasio, óxido de cesio, óxido de sodio, óxido de rubidio, óxido de bario, hidróxido de potasio, hidróxido de cesio, hidróxido de sodio, hidróxido de rubidio, hidróxido de bario, fosfato de potasio, fosfato de cesio, fosfato de sodio, fosfato de rubidio, fosfato de bario, metóxido de sodio, metóxido de potasio, metóxido de rubidio, *t*-butóxido de sodio, *t*-butóxido de potasio, *t*-butóxido de rubidio, *t*-butóxido de cesio, fluoruro de sodio, fluoruro de potasio, fluoruro de rubidio, fluoruro de cesio, carbonato de potasio, carbonato de cesio, carbonato de sodio, carbonato de rubidio, carbonato de bario, hidrogenocarbonato de potasio, hidrogenocarbonato de sodio, 15 hidrogenocarbonato de rubidio, hidrogenocarbonato de cesio e hidrogenocarbonato de bario.

20 14. Un proceso según cualquier reivindicación anterior, en donde el éster de ácido carboxílico no es cíclico.

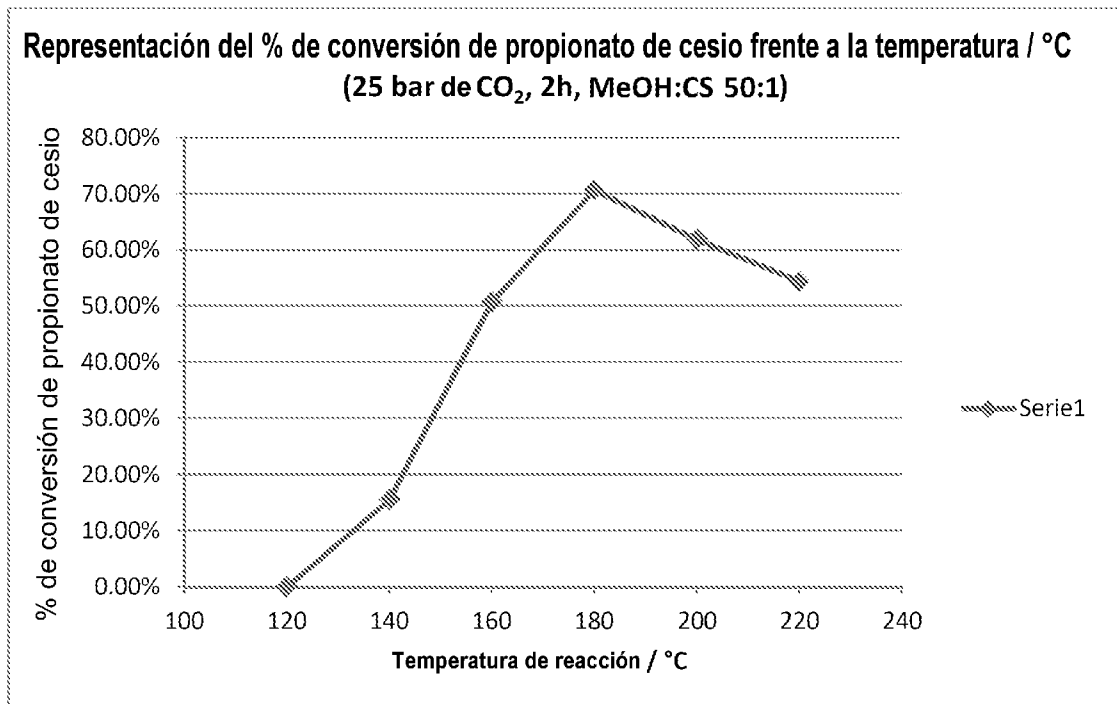


Figura 1

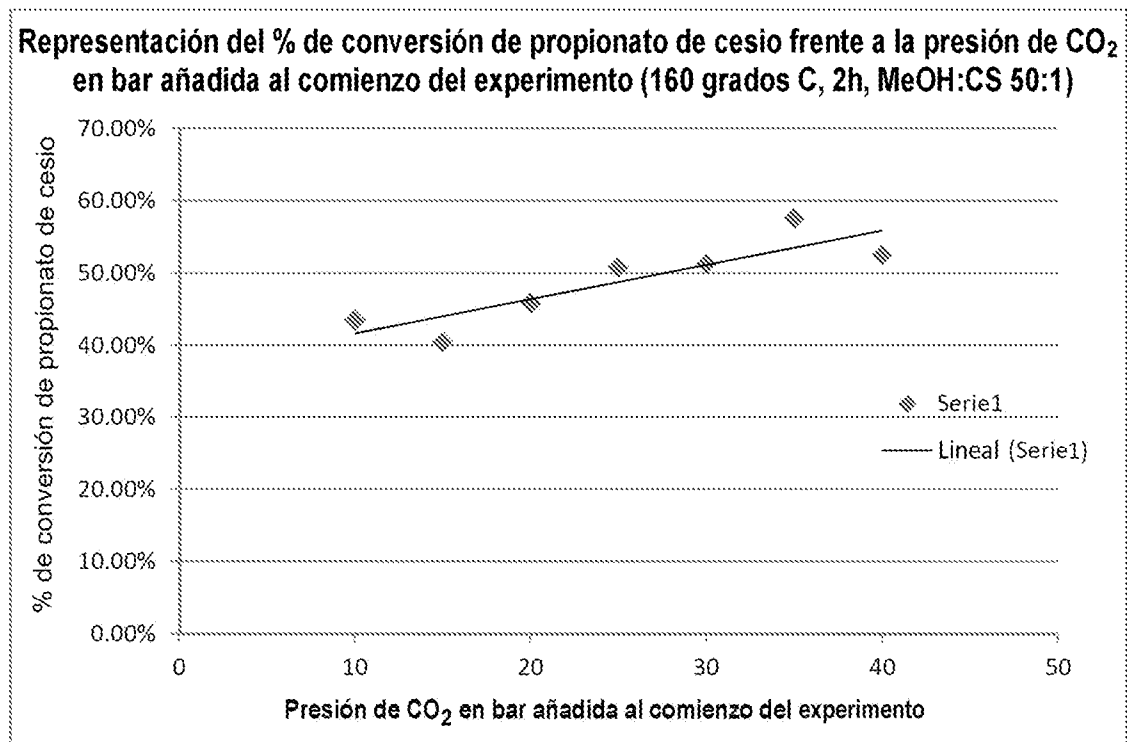


Figura 2

**Representación del % de conversión de metacrilato de cesio frente a la temperatura / °C (25 bar de CO<sub>2</sub>, 2h, MeOH:CS 50:1)**

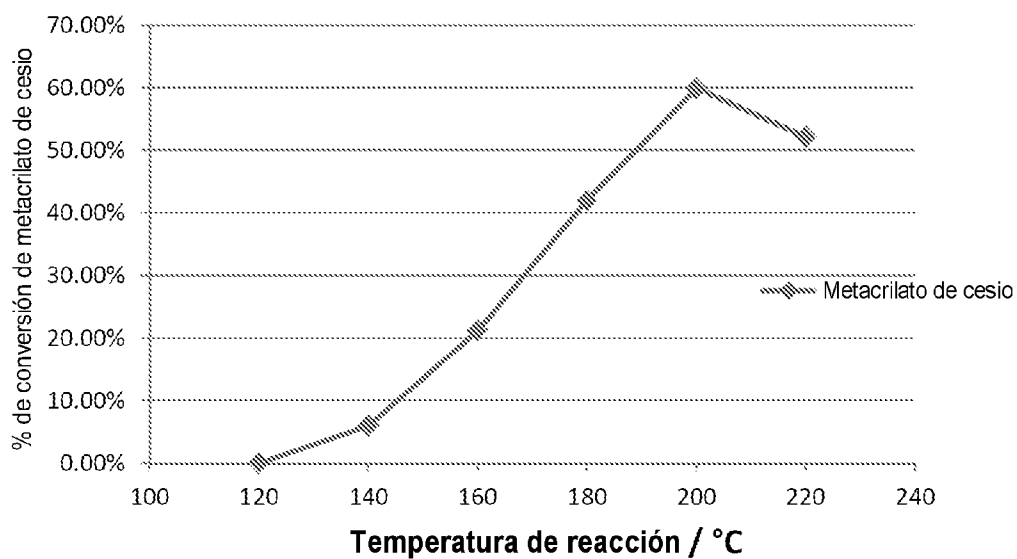


Figura 3

**Representación del % de conversión de sales de cesio frente a la temperatura bar de CO<sub>2</sub>, 2h, MeOH:CS 50:1)**

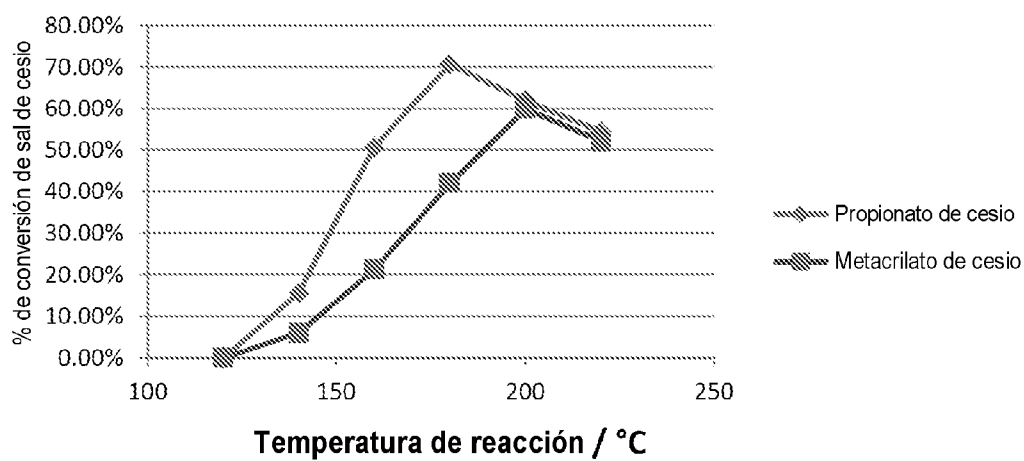


Figura 4

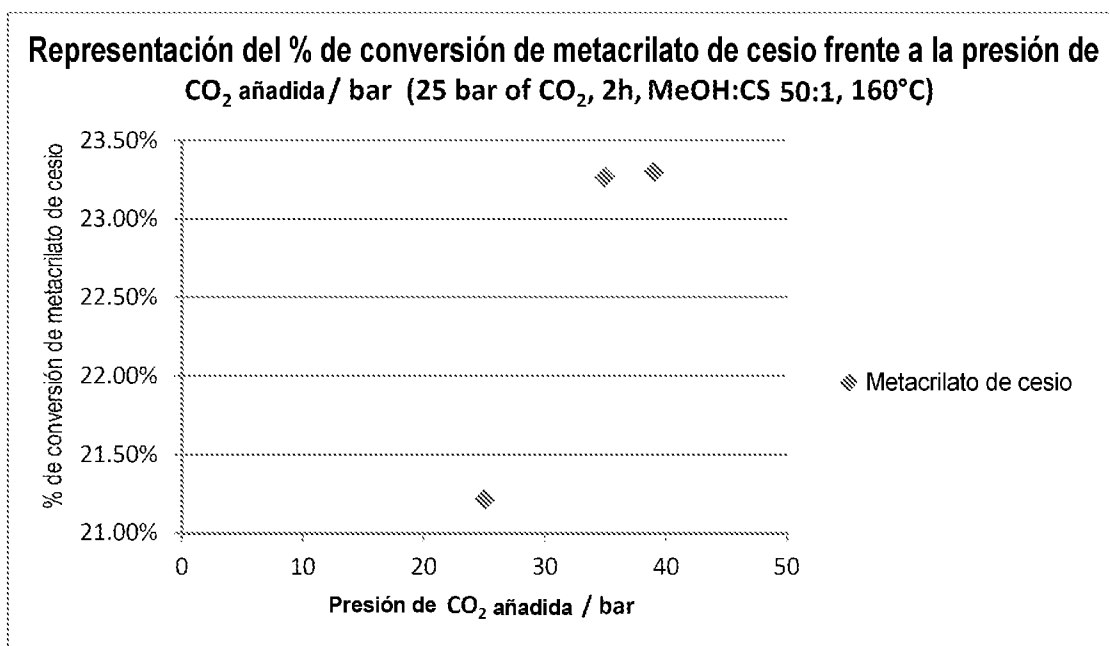


Figura 5

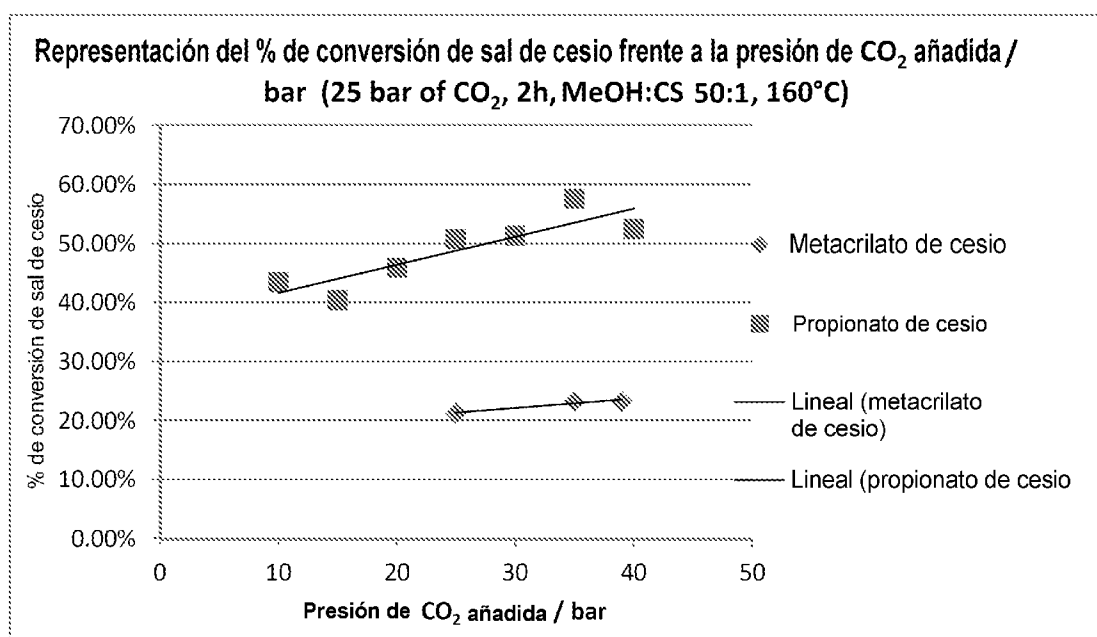


Figura 6