



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 760**

51 Int. Cl.:
C07C 57/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02002119 .2**

96 Fecha de presentación : **29.01.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1231201**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.08.2002**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados.**

30 Prioridad: **09.02.2001 DE 101 06 352**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2011

73 Titular/es: **EVONIK RÖHM GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Schmitt, Bardo;**
Knebel, Joachim;
Klesse, Wolfgang;
Wittkowski, Andrea y
Laux, Bededikt

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Procedimiento para la preparación de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados

5 SECTOR DE LA INVENCION

La invención describe un proceso para la preparación de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, en particular la reacción de un ácido carboxílico insaturado con un anhídrido de ácido carboxílico alifático de bajo peso molecular.

10 ESTADO CONOCIDO DE LA TÉCNICA

El documento DE 35 10 035 describe un procedimiento para la preparación continua de anhídridos de ácidos carboxílicos mediante la reacción de acetanhídrido con un ácido carboxílico. Este procedimiento de la anhidración renovada es generalmente conocido. El documento WO 95/32940 describe un procedimiento para la síntesis de anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados tales como, por ejemplo, anhídrido del ácido acrílico o anhídrido del ácido metacrílico, mediante una reacción de un cloruro de ácido aromático tal como, por ejemplo, cloruro de benzoílo, con los aniones del ácido carboxílico insaturado. Desde el punto de vista industrial, este procedimiento tiene el inconveniente de que por cada mol de anhídrido formado resulta un mol de cloruro de sodio en calidad de material de desecho a eliminar.

El documento FR 2592040 describe la síntesis de anhídrido del ácido metacrílico mediante la reacción de anhídrido del ácido acético con ácido metacrílico en ausencia de un catalizador. Es necesario estabilizar la mezcla de reacción mediante la presencia de un inhibidor de la polimerización.

Existe una pluralidad de posibilidades de preparar anhídrido del ácido metacrílico (MASA – siglas en alemán). Así, MASA se obtiene a partir del ácido metacrílico y del correspondiente cloruro de ácido según los documentos WO 9532940, US 4.874.558 o SU 228016. Otra vía de síntesis es la descrita como catálisis de transferencia de fases con los productos arriba mencionados en Lab. Chim. Org. CNRS, Rennes-Beaulieu, Fr. Tetrahedron (1988), 44(9), 2471-6. El documento DE 35 44 765 describe la carbonilación de ésteres del ácido metacrílico bajo catálisis con metales a elevada temperatura y elevada presión. A través de la deshidrogenación del ácido metacrílico se puede preparar asimismo MASA con los catalizadores $\text{AcOC}(\text{CN})_2\text{Me}$ (documento JP 49034655) o $(\text{CN})_2$ más $\text{Ni}(\text{OAc})_2$. Una síntesis sencilla es la reacción de MAS y anhídrido del ácido acético (EA – siglas en alemán). En el documento DE 35 10 035, dicha reacción se describe como un proceso continuo bajo catálisis con ácido. El documento FR 2592040, en calidad de ensayo en tandas, no puede pasarse sin catalizador.

El documento DE 36 44 222 describe la síntesis de anhídridos del ácido carboxílico (entre otros, en el texto se menciona de paso también ASA) en presencia de iones de metales de los grupos Mn, Fe, Co, Ni y Mg, los cuales, entre otros, se presentan también en forma de acetato. Estos metales redox tienden fuertemente a sufrir variaciones en la etapa de oxidación, lo cual se traduce desventajosamente sobre el transcurso de la reacción en el caso de la síntesis de ácidos carboxílicos insaturados y conduce a una polimerización. Por ello, en esta invención se recurre a otras sales de metales que no fomentan la polimerización. Por ello, el procedimiento contrasta con el documento DE 36 44 222, dado que se utilizan otros acetatos de metales. Además, se trabaja con depresión, lo cual está ligado a una menor sollicitación de la temperatura y se utiliza el procedimiento de tandas de alimentación, con lo que aumenta el rendimiento espacio-tiempo. A partir del documento DE 36 44 222 se conoce un procedimiento en el que se preparan anhídridos de ácidos carboxílicos, en presencia de un ion metálico seleccionado del grupo Mn, Fe, Co, Ni o Mg. La reacción se lleva a cabo en un intervalo de temperaturas entre 10°C hasta el punto de ebullición del anhídrido de ácido alifático inferior. No obstante, en este caso se hacen reaccionar preferiblemente ácidos carboxílicos aromáticos y ácidos policarboxílicos aromáticos y anhídridos de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores.

50 MISIÓN

Existía, por lo tanto, la misión de mejorar los procedimientos conocidos para la preparación de anhídrido del ácido metacrílico en la medida en que, por una parte, se evite la precipitación de halógeno y que, en segundo lugar, mediante el uso de un correspondiente catalizador, se aumente el tiempo de reacción y el rendimiento de espacio-tiempo de la reacción de anhidración renovada.

SOLUCIÓN

El problema se resuelve mediante la reacción del ácido metacrílico con anhídrido del ácido acético en presencia de un catalizador y de un inhibidor. En calidad de catalizador sirve una sal metálica de un compuesto orgánico. En calidad de metal entran en consideración los metales Cr, Zn, Ca, Na, Ti, Zr, Hf, La. El compuesto orgánico posee al menos un grupo carboxilo.

Por los compuestos orgánicos que poseen al menos un grupo carboxilo se entienden sales de ácido carboxílico de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores tales como, por ejemplo, acetatos, propionatos, butiratos, lauratos, salicilatos, etc. y β -dicetonas tales como, por ejemplo, acetilacetatonatos (2,4-pentanodionatos), 3,5-heptanodionatos y

acetatos de benzoilo o ácidos β -cetocarboxílicos tales como, por ejemplo, acetoacetatos o sales de ácidos β -cetocarboxílicos tales como, por ejemplo, acetoacetatos de etilo o ácidos dicarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido oxálico y ácido malónico. Particularmente preferidas son sales de metales en forma de los acetatos y acetilacetatos. El catalizador puede emplearse tanto para llevar a cabo la reacción en el reactor discontinuo como también en reacciones que se llevan a cabo según el procedimiento de tandas de alimentación o procedimientos continuos. Si la reacción se lleva a cabo como procedimiento de tandas de alimentación, se disponen en el reactor ácido metacrílico y la mitad del anhídrido de ácido acético y la otra mitad del anhídrido del ácido acético se aporta dosificadamente en el transcurso de la reacción. La relación molar de anhídrido del ácido acético a ácido metacrílico varía de 0,5 a 1, preferiblemente la relación es 0,55 a 0,65, de manera particularmente preferida, la relación es de 0,58 a 0,62. El uso del catalizador acorta fuertemente el tiempo de reacción.

Dado que el catalizador permanece en forma de un sólido o disuelto en la disolución de reacción, puede separarse también fácilmente. El anhídrido de ácido metacrílico puede separarse fácilmente mediante destilación, y la disolución de reacción, intensamente teñida en parte, no tiene efecto alguno sobre el color del producto obtenido.

En calidad de estabilizadores pueden utilizarse todos los inhibidores habituales, entre otros hidroquinona, hidroquinona-monometiléter, Topanol O, Topanol A, fenotiazina, Irganox 1010 (marca registrada de Ciba AG) y N,N'-difetil-p-fenilendiamina, así como sus mezclas.

Prescripción general del ensayo

Ácido metacrílico, anhídrido del ácido acético y los estabilizadores así como el catalizador se disponen en el matraz de reacción. En el equipo se hace un vacío de 95 mbar, y la tanda se calienta hasta la temperatura de ebullición. A continuación, se retira el destilado con contenido en ácido acético y se añade gota a gota de forma continua la segunda porción de anhídrido del ácido acético.

Si la temperatura de cabeza se mantiene constante, se reduce lentamente la presión. Como valor final se alcanza una presión de aprox. 2-20 mbar. Después de finalizada la reacción, la tanda se enfría hasta la temperatura ambiente y el fondo de la columna se analiza mediante CG. El producto bruto tiene un contenido en MASA de 97-98%. Mediante destilación fraccionada puede alcanzarse una pureza de más del 99%.

Tanda:

322,8 g (3,75 mol) de	ácido metacrílico
114,9 g (1,13 mol) de	anhídrido del ácido acético, dispuesto
114,9 g (1,13 mol) de	anhídrido del ácido acético, añadido gota a gota
1,61 g (0,5% ref. a MAS) de	catalizador, véase la Tabla
1000 mg (3100 ppm ref. a MAS) de	fenotiazina
200 mg (620 ppm ref. a MAS) de	hidroquinona

Ensayo Comparativo

El Ensayo Comparativo se lleva a cabo análogamente, pero sin adición de catalizador, y se designa en la Tabla como tanda estándar. En este caso, la reacción dura más que con catalizador. Además, son menores la pureza del producto bruto y el rendimiento

Tabla Resultados de los ensayos

Ejemplo	Composición Fondo de la columna			Observaciones / catalizador
	<u>Tiempo de reacción</u> h	<u>MASA</u> % en vol.	<u>Rendimiento</u> %	
Ensayo comparativo	5,5	96,66	61,9	Tanda estándar, sin catalizador acetato de cromo acetato de zinc acetato de cobre, monohidrato
1	4,25	98,35	78,2	
2	3,5	97,1	69,2	
Ensayo comparativo	3,5	97,51	70,8	acetato de calcio, monohidrato acetato de sodio acetilacetato de zirconio acetilacetato de cromo acetilacetato de lantano-hidrato acetilacetato de hafnio acetilacetato de titanio
4	3,5	97,14	73,9	
5	4,5	96,65	72,2	
6	4,25	98,24	76,8	
7	4,5	96,41	65	
8	4	97,4	74,5	
9	4	98,56	73,5	
10	4,25	98,6	74,9	

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de anhídrido del ácido metacrílico mediante reacción de ácido metacrílico y anhídrido del ácido acético en presencia de un estabilizador y de un catalizador en forma de una sal metálica de un compuesto orgánico con al menos un grupo carboxilo o un grupo dicetona, utilizándose en calidad de catión en la sal metálica Cr, Zn, Ca, Zr, Ti, Na, La, Hf, individualmente o en forma de una sal mixta.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de compuestos orgánicos se utilizan ácidos carboxílicos, ácidos dicarboxílicos, ácidos beta-cetocarboxílicos, beta-dicetonas, individualmente o en mezclas.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de catalizadores se utilizan acetato de cromo, acetilacetato de zirconio o acetilacetato de titanio, individualmente o en mezclas.