



SPF ECONOMIE, P.M.E.,
CLASSES MOYENNES & ENERGIE

NUMERO DE PUBLICATION : 1015286A3
NUMERO DE DEPOT : 2001/0528
Classif. Internat. : C07C
Date de délivrance le : 11 Janvier 2005

Le Ministre de l'Economie,

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété intellectuelle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 03 Août 2001 à 11H30 à l'Office de la Propriété Intellectuelle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : DEGUSSA-HULS AKTIENGESELLSCHAFT
Weissfrauenstrasse 9, D-60287 FRANKFURT AM MAIN(DEUTSCHLAND)

représenté(e)(s) par : ADYNS Gilbert, OFFICE KIRKPATRICK S.A., Avenue Wolfers 32 -
B 1310 LA HULPE.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCEDE POUR LA PREPARATION DE 3-ALKOXYACRYLONITRILE.

INVENTEUR(S) : Paulczynski Renate, Im Pratort 6, D-44623 Herne, (DE); Kaufhold Manfred, Jasminweg 20, D-45770 Marl (DE); Hunds Artur, Von-Weichs-Strasse 1, D-53121 Bonn (DE)

PRIORITE(S) 05.08.00 DE DEA10038369

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Pour expédition certifiée conforme

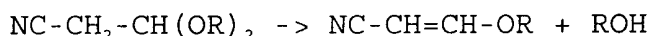
PETIT M.
Conseiller adjoint

Bruxelles, le 11 Janvier 2005
PAR DELEGATION SPECIALE :

PETIT M.
Conseiller adjoint

Procédé pour la préparation de 3-alkoxyacrylonitrile.

L'invention concerne un procédé pour la
préparation de 3-alkoxyacrylonitrile par élimination
5 d'un alcool à partir de 3,3-dialkyloxypropionitrile
selon le schéma :



R représente un groupement alkyle non ramifié
ou ramifié comprenant 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes
10 de carbone.

Les 3-alkoxyacrylonitriles sont des produits
intermédiaires importants pour la préparation de
produits pharmaceutiques et cosmétiques.

Les synthèses de 3-alkoxyacrylonitriles par
15 séparation d'alcool à partir des acétals correspondants
sont connues par la littérature. Mc Elvain, Clarke dans
J. Amer. Soc. 69, 2660 décrit cette dissociation avec
de l'acide sulfurique concentré comme catalyseur. Le
rendement d'un procédé manifestement pas optimisé qui y
20 est mentionné est toutefois beaucoup trop bas pour une
réalisation industrielle. En outre, la manipulation
d'acide sulfurique concentré est désavantageuse.

Dans les documents JP-8026-855 et
EP 0 776 879, on propose des procédés en phase gazeuse
25 avec des catalyseurs solides, qui fournissent certes de
bons rendements, mais qui ne sont toutefois réalisables
industriellement que de manière relativement coûteuse,
car ils exigent des réacteurs spéciaux et nécessitent
des catalyseurs précieux qui doivent être dépollués de
30 manière relativement coûteuse après leur utilisation.

Le problème était dès lors de trouver un
procédé qui est industriellement facilement réalisable,
qui peut en particulier être réalisé dans des réacteurs
à agitation usuels lors d'un mode d'exploitation

discontinu et qui fournit simultanément de hauts rendements.

Le problème est résolu selon l'invention par le fait qu'on utilise un acide sulfonique aromatique en
5 combinaison avec un solvant à haut point d'ébullition comme catalyseur pour la séparation de l'alcool.

L'objet de l'invention réside dès lors en un procédé pour la préparation de 3-alkoxyacrylonitrile par élimination catalytique d'un alcool à partir de 3,3-
10 dialkoxypropionitrile en présence d'un acide sulfonique aromatique en combinaison avec un solvant à haut point d'ébullition comme catalyseur, le groupement alkyle de l'alcool étant non ramifié ou ramifié et contenant 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone. Pour le
15 groupement alkyle, il s'agit en particulier du groupement méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle ou isobutyle.

De manière surprenante, on a trouvé que l'utilisation de ces acides forts conduit à de hauts
20 rendements, de préférence à des rendements supérieurs à 98% par rapport à l'acétal utilisé et que des produits très purs sont produits directement lors de la réaction. L'effet positif des acides sulfoniques forts lors de la dissociation d'acétal était tout à fait surprenant, car
25 la demande de brevet allemand DE 44 33 949 enseigne expressément que des acides faibles, tels qu'en particulier des acides carboxyliques disubstitués en 2ème position, comme catalyseurs lors de la dissociation d'acétals, fournissent des rendements
30 nettement meilleurs que les acides sulfoniques aromatiques et alkylaromatiques. On a par contre constaté que ces acides ramifiés ne conviennent pas du tout pour la dissociation des acétals du propionitrile.

Lors de la préparation de 3-
35 alkoxyacrylonitriles à partir des acétals

correspondants, on effectue en particulier les étapes de procédé suivantes :

1. On chauffe l'acétal (3,3-dialkoxypropionitrile) avec l'acide sulfonique aromatique et un solvant à haut point d'ébullition et on sépare par distillation l'alcanol sous pression normale ou un léger vide.

2. On réduit ensuite le cas échéant la température, on diminue la pression et on élimine par distillation le 3-alkoxyacrylonitrile.

3. Le résidu liquide et pompable est ensuite utilisé directement sans traitement pour d'autres dissociations. Une évacuation qui devient le cas échéant nécessaire est minimale.

Le procédé offre des avantages économiques et écologiques, car des appareillages spéciaux et des produits chimiques coûteux (catalyseurs) ne sont pas nécessaires et il ne se forme pas de produits qui doivent être dépollués de manière coûteuse.

Les catalyseurs qui conviennent pour l'élimination d'alcanol (cfr. point 1) sont des acides sulfoniques aromatiques comprenant 1 à 3 groupements acide sulfonique, en particulier des acides monosulfoniques, tels que l'acide benzènesulfonique, l'acide p-toluènesulfonique, l'acide naphtalène-sulfonique et de manière particulièrement préférée des acides alkylbenzènesulfoniques, avantageusement ceux comprenant des radicaux alkyle en C_{10} à C_{13} , non ramifiés ou ramifiés. On utilise les catalyseurs en général en des quantités de 0,2 à 15% en poids, de préférence de 1 à 10% en poids, de manière particulièrement préférée de 2 à 4% en poids, par rapport à l'acétal utilisé.

Les solvants qui conviennent sont des solvants à haut point d'ébullition, qui sont inertes dans les conditions de réaction. Il s'agit en particulier des

hydrocarbures à haut point d'ébullition, tels que des huiles minérales et des paraffines avec par exemple 20 à 30 atomes de carbone et par exemple des points d'ébullition supérieurs à 250°C, des alicycles et des alicycles multiples, tels que par exemple de la décaline et de la tétraline, des aromates d'alkyle et des aromates multiples, tels que par exemple des alkylbenzènes en C₁₀ à C₁₃, des éthers, tels que par exemple le di-n-décyléther et le di-n-lauryléther, et des hydrocarbures chlorés, tels que par exemple le 1,10-dichlorodécane et le 1,12-dichlorododécane. Pour des raisons économiques, on utilise de préférence des mélanges industriels de bas prix tels que par exemple des huiles caloriporteuses. On mentionnera comme exemples des dibenzyltoluènes. Des quantités aussi faibles que 0,5 à 20% en poids, de préférence 1 à 10% en poids, de manière particulièrement préférée 2 à 8% en poids, par rapport à l'acétal utilisé, suffisent déjà.

Dans la première étape, on élimine par distillation l'alcool séparé et on le récupère comme produit valorisable. On atteint une conversion quasiment complète. Les températures sont de 100°C à 200°C, de préférence de 120°C à 180°C. Pour accélérer la distillation, une faible dépression peut être avantageuse.

La deuxième étape essentielle, la séparation par distillation du 3-alkoxyacrylonitrile est de préférence réalisée sous un vide d'environ 1 à 200 hPa. Elle est simultanément la distillation de purification du produit cible. Les températures du résidu lors de la distillation sont de 50°C à 200°C, de préférence de 80°C à 180°C.

Le résidu produit est homogène, de faible viscosité et facilement pompable, c'est-à-dire facile à manipuler d'un point de vue industriel. Il peut être

recyclé sans autre traitement dans la réaction de manière à économiser du catalyseur et du solvant. Le recyclage est possible de manière quasiment complète. Il ne faut compenser que des pertes de décomposition
5 difficilement évitables, insignifiantes d'un point de vue bilan et coût.

La réaction peut être réalisée de manière discontinue ou continue, par exemple dans deux appareillages d'agitation à colonne.

10 L'exemple suivant explicite le procédé selon l'invention, mais sans toutefois le limiter aux conditions spécialement mentionnées.

EXEMPLE

15 On utilise un appareillage en verre, qui est constitué d'un ballon à trois cols avec un agitateur, un thermomètre et une colonne de distillation de 20 cm avec un répartiteur de reflux et des récipients collecteurs.

On utilise :

20 308,2 g (2,04 moles) de 3,3-diéthoxypropionitrile (à 94,9%)

30,0 g de dibenzyltoluène (Malotherm)

8,0 g d'acide (n-alkyle en C₁₀-C₁₃)benzènesulfonique (Acide Marlon AS 3)

25 Les trois composants sont réunis, on instaure une pression de 600 hPa et on chauffe. A partir de 120°C, la séparation et la distillation de l'éthanol démarrent. La température est augmentée à 180°C et l'éthanol est séparé par distillation sans résidu. On
30 abaisse alors la température à 90°C et on diminue la pression à 20 hPa. A un rapport reflux à prélèvement de 2 : 1 et des températures de tête de 83 à 92°C, il se forme 198,3 g de 3-éthoxyacrylonitrile jaune clair présentant une pureté de 98,7%. Comme résidu, il reste
35 46,7 g. Il est liquide à température ambiante, homogène

et facilement soluble dans du méthanol. Le rendement en 3-alkoxyacrylonitrile est de 98,8% par rapport à l'acétal utilisé.

EXEMPLE COMPARATIF

5 On utilise l'appareillage décrit dans l'exemple.

 On utilise

 308,2 g (2,04 moles) de 3,3-diéthoxypropionitrile (à 94,9%)

10 25,0 g de dibenzyltoluène

 1,0 g d'acide sulfurique concentré

 La réalisation est effectuée comme dans l'exemple ci-dessus. Il se forme dans le flux principal 168,7 g de 3-éthoxyacrylonitrile fortement coloré en
15 jaune, présentant une pureté de 98,1%. Le rendement s'élève à 83,5% par rapport à l'acétal utilisé.

 Le résidu est noir et fortement visqueux et contient des grumeaux noirs. Il n'est que partiellement soluble dans du méthanol.

REVENDICATIONS

1.- Procédé pour la préparation de 3-
5 alkoxyacrylonitrile à partir de 3,3-dialkoxypropionitrile
par élimination catalytique d'un alcool, caractérisé en
ce qu'on utilise comme catalyseur un acide sulfonique
aromatique et en supplément un solvant à haut point
d'ébullition.

10 2.- Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce que le groupement alkyle de l'alcool
est non ramifié ou ramifié et contient 1 à 6 atomes de
carbone.

15 3.- Procédé selon la revendication 1,
caractérisé en ce qu'on utilise comme acide sulfonique
aromatique de l'acide benzènesulfonique, de l'acide p-
toluènesulfonique ou de l'acide (alkyle en C₁₀ à C₁₃)-
benzènesulfonique.

20 4.- Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on
utilise comme solvant à haut point d'ébullition des
paraffines, des huiles minérales, des aromates d'alkyle,
des éthers ou des hydrocarbures chlorés.

25 5.- Procédé selon l'une quelconque des
revendications précédentes, caractérisé en ce que les
températures lors de l'élimination de l'alcool sont de
100°C à 200°C.

A B R E G E

Procédé pour la préparation de 3-alkoxyacrylonitrile.

L'invention concerne un procédé pour la préparation de 3-alkoxyacrylonitrile par élimination catalytique d'un alcool à partir de 3,3-dialkoxypropionitrile en présence d'un acide sulfonique aromatique en combinaison avec un solvant à haut point d'ébullition comme catalyseur, le groupement alkyle de l'alcool étant non ramifié ou ramifié et contenant 1 à 6, de préférence 1 à 4, atomes de carbone.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 8323
BE 200100528

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)
D,Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 0071, no. 00 (C-164), 28 avril 1983 (1983-04-28) & JP 58 026855 A (UBE KOSAN KK), 17 février 1983 (1983-02-17) * abrégé *	1-5	C07C253/30 C07C255/15
D,Y	MCELVAIN S.M. ET AL.: "THE PREPARATION, ALCOHOLYSIS AND REDUCTION OF CYANOACETALDEHYDE DIETHYLACETAL. MALONALDEHYDE TETRAETHYLACETAL" J. AMER. CHEM. SOC., vol. 69, no. 11, 1947, pages 2657-2660, XP002235166 * page 2660, colonne 1, lignes 23-27 *	1-5	
Y	EP 0 197 283 A (BASF AG) 15 octobre 1986 (1986-10-15) * revendication 1; colonne 3, lignes 1-9 *	1-5	
Y	US 2 667 517 A (RAYMOND I. LONGLEY) 26 janvier 1954 (1954-01-26) * le document en entier *	1-5	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 août 2004		Beslier, L	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 8323
BE 200100528

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-08-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
JP 58026855	A	17-02-1983	AUCUN		
EP 0197283	A	15-10-1986	DE	3507378 A1	04-09-1986
			DE	3664039 D1	27-07-1989
			EP	0197283 A2	15-10-1986
			JP	1955790 C	28-07-1995
			JP	6084322 B	26-10-1994
			JP	61200936 A	05-09-1986
			US	4973751 A	27-11-1990
US 2667517	A		AUCUN		