

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 859**

51 Int. Cl.:
C07C 51/09 (2006.01)
C07C 51/377 (2006.01)
C07C 67/10 (2006.01)
C07C 67/327 (2006.01)
C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06763134 .1**
96 Fecha de presentación: **12.05.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1888503**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.02.2008**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo**

30 Prioridad:
20.05.2005 DE 102005023975

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2012

73 Titular/es:
**EVONIK RÖHM GMBH
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:
**ACKERMANN, Jochen;
MAY, Alexander;
GROPP, Udo;
SIEGERT, Hermann;
VOGEL, Bernd y
BRÖCKER, Sönke**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 381 859 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

Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo

El presente invento se refiere a un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo.

5 Los ésteres de ácido acrílico y los ésteres de ácido metacrílico, seguidamente designados como (met)acrilatos de alquilo, encuentran su sector principal de empleo en la preparación de polímeros y copolímeros con otros compuestos polimerizables.

Un éster de ácido metacrílico, tal como por ejemplo el metacrilato de metilo, es además un importante compuesto eslabón para diversos ésteres especiales que se basan en el ácido metacrílico (MAS), los cuales se preparan mediante transesterificación con el correspondiente alcohol.

10 El metacrilato de metilo (MMA) y el ácido metacrílico se preparan hoy en día predominantemente partiendo del ácido cianhídrico y de la acetona pasando por la resultante cianhidrina de acetona (ACH) como compuesto intermedio principal.

15 Otros procedimientos, que utilizan una materia prima de base distinta de la ACH, se han descrito en la bibliografía especializada de patentes y entretanto han sido realizados a la escala de producción. En este contexto, hoy en día unas materias primas basadas en compuestos de C-4 (= con 4 átomos de carbono) tales como isobutileno o terc.-butanol, se utilizan como eductos (productos de partida), que son transformados a través de diversas etapas de procedimiento en los deseados derivados de ácido metacrílico.

20 Se investigó intensamente, además de esto, la utilización de propeno como materia prima de base, llegándose, a través de las etapas de hidrocarbonilación (para dar el ácido isobutírico) y de oxidación deshidrogenante, en rendimientos moderados, al ácido metacrílico.

25 Es conocido emplear como materia prima de base el propanal o el ácido propiónico, que son accesibles en procesos técnicos, partiendo de etileno y de compuestos eslabones de C-1 tales como monóxido de carbono. En estos procesos, éste se convierte químicamente con formaldehído en una reacción aldolizante, mediando deshidratación del compuesto β -hidroxi-carbónico resultante *in situ*, en el correspondiente compuesto insaturado en α , β . Una recopilación acerca de los procedimientos habituales para la preparación del ácido metacrílico y de sus ésteres se encuentra en la bibliografía tal como en las citas de Weissermel, Arpe "Industrielle organische Chemie" [Química orgánica industrial], VCH, Weinheim 1994, 4ª edición, páginas 305 y siguientes, o de Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology" [Enciclopedia de la tecnología química], 3ª edición, volumen 15, página 357.

30 Es conocido en términos generales que unos procedimientos técnicos, que se basan en la ACH, se llevan a cabo con ácido sulfúrico altamente concentrado (en torno a aproximadamente 100 % en peso de H_2SO_4) en el primer paso de la reacción, esto es la denominada amidificación, a unas temperaturas comprendidas entre 80°C y aproximadamente 110°C.

35 Es representativa para un tal proceso, por ejemplo, la patente de los EE.UU. 4.529.816, en la que la amidificación de la ACH se lleva a cabo a unas temperaturas situadas en torno a 100°C con una relación molar de ACH : H_2SO_4 de aproximadamente 1 : 1,5 a 1 : 1,8. Los pasos del proceso relevantes en el procedimiento para este proceso son: a) una amidificación; b) una reacción de conversión; y c) una esterificación.

40 En la amidificación se obtienen como productos principales de la reacción el SIBA = hidrógenosulfato de la amida de ácido sulfoxi-alfa-hidroxi-isobutírico y el MASA x H_2SO_4 = hidrógenosulfato de la amida de ácido metacrílico en forma de una solución en ácido sulfúrico en exceso. Por lo demás, en una típica solución de amidificación, se obtiene todavía el HIBA x H_2SO_4 = hidrógenosulfato de la amida de ácido alfa-hidroxi-isobutírico con un rendimiento referido a la ACH de < 5 %. En el caso de una conversión de la ACH más o menos completa, este proceso de amidificación, de por sí bastante selectivo, transcurre con un rendimiento (= suma de los compuestos intermedios descritos) de aproximadamente 96-97 %.

45 Como productos secundarios en este paso se forman con ello, sin embargo, ya en unas cantidades no insignificantes, monóxido de carbono, acetona, productos de sulfonación de la acetona y productos de ciclocondensación de acetona con diversos compuestos intermedios.

50 Dependiendo del contenido de agua en el ácido sulfúrico utilizado, también se ajusta la proporción del HIBA junto con la de SIBA en la mezcla de amidificación. Si se utiliza, por ejemplo, un ácido sulfúrico al 97 % en peso (1,5 equivalentes de H_2SO_4 con relación a la ACH), entonces resulta ya en torno al 25 % en peso de HIBA, que ya no se puede convertir químicamente de una manera selectiva y completa en la reacción de conversión para formar el MASA. Mediante la proporción relativamente alta de agua en la amidificación a unas temperaturas de 90°C – 110°C,

se condiciona, por lo tanto, una proporción relativamente alta de HIBA que se puede transformar por una reacción de conversión convencional solo de una manera relativamente no selectiva para formar el compuesto intermedio diana MASA x H₂SO₄.

5 La meta de la reacción de conversión es la conversión química lo más completa que sea posible del SIBA y del HIBA para formar el MASA, que transcurre mediando eliminación en β de ácido sulfúrico (en ácido sulfúrico en exceso como disolvente).

10 En el paso de procedimiento de la reacción de conversión, seguidamente la solución en ácido sulfúrico (anhidro) a base de HIBA, SIBA y MASA (éstos se presentan en cada caso en forma de hidrógenosulfatos) se hace reaccionar a unas altas temperaturas comprendidas entre 140°C y 160°C y unos breves períodos de tiempo de permanencia de aproximadamente 10 min o menos.

La mezcla de reacción de conversión de este modo de procedimiento está caracterizada por un alto exceso de ácido sulfúrico y por la presencia del producto principal MASA x H₂SO₄ con una concentración en la solución de aproximadamente 30-35 % en peso (según sea el exceso empleado de ácido sulfúrico).

15 En el caso de una conversión química de SIBA x H₂SO₄ más o menos completa, el paso de la reacción de conversión transcurre con un rendimiento de MASA x H₂SO₄ de aproximadamente 94-95 %. Sumando las pérdidas en la amidificación mediante las reacciones secundarias arriba descritas está a disposición, por consiguiente, para la subsiguiente esterificación para formar el metacrilato de metilo (MMA) deseado como producto, solamente entre un 90 y un 92 % de MASA (referido a la ACH).

20 Como productos secundarios en este paso de procedimiento se forman, de un modo condicionado por las drásticas condiciones de reacción, unas considerables cantidades de productos de condensación y de reacción por adición de los compuestos intermedios entre ellos.

25 La meta de la esterificación es la conversión química lo más completa que sea posible del MASA x H₂SO₄ procedente de la reacción de conversión para formar el MMA. La esterificación transcurre mediante adición de una mezcla que se compone de agua y metanol para dar la solución de MASA – ácido sulfúrico y transcurre por lo menos parcialmente pasando por el ácido metacrílico (MAS) como compuesto intermedio. La reacción se puede llevar a cabo bajo presión o sin presión.

Usualmente, en este caso mediante una saponificación / esterificación de la solución de conversión a unas temperaturas comprendidas entre 90°C y 140°C con unos períodos de tiempo de reacción de una o varias horas se obtiene una solución en ácido sulfúrico de MMA, MAS y del hidrógenosulfato de amonio formado.

30 Mediante las condiciones de reacción en presencia de ácido sulfúrico libre, la selectividad para el metanol en este paso es sólo de aproximadamente 90 % o menos, formándose el dimetil-éter por condensación de metanol como producto secundario.

35 En el caso de un grado de conversión de MASA x H₂SO₄ más o menos completo, la esterificación transcurre con un rendimiento de MMA de aproximadamente 98-99 % en relación con el MASA empleado (selectividad sumaria de MAS + MMA). Sumando las pérdidas en la amidificación y en la reacción de conversión mediante las reacciones secundarias más arriba descritas se pueden conseguir por consiguiente en el proceso global, pasando por todas las etapas, unos rendimientos de MMA de como máximo 90 % en relación con la ACH en el caso de una realización óptima de la reacción.

40 Junto con los malos rendimientos globales del proceso arriba descrito, que están vinculados en particular en la escala de producción con la formación de considerables cantidades de residuos y gases de salida, este proceso tiene la desventaja de que se deben de emplear unas cantidades muy superiores a la estequiométrica de ácido sulfúrico. A partir del ácido de proceso que contiene hidrógenosulfato de amonio y ácido sulfúrico, que es regenerado en una instalación de catálisis por contacto con ácido sulfúrico, se separan, además de ello, unos productos de condensación sólidos alquitranosos, que impiden un transporte irreprochable del ácido de proceso y
45 que se deben de eliminar mediando un considerable gasto.

A causa de las drásticas pérdidas de rendimiento en el caso del procedimiento más arriba descrito procedente de la patente de los EE.UU. 4.529.816, existen algunas propuestas de amidificar e hidrolizar a la ACH en presencia de agua, permaneciendo conservada la función hidroxilo en el conjunto de moléculas por lo menos en los primeros pasos de la reacción.

50 Estas propuestas para una amidificación alternativa en presencia de agua conducen, según que se trabaje en presencia de metanol o sin metanol, o bien a la formación del éster metílico de ácido 2-hidroxi-isobutírico (= HIBSM) o a la formación del ácido 2-hidroxi-isobutírico (= HIBS).

El ácido 2-hidroxi-isobutírico es un compuesto intermedio principal para la preparación de ácido metacrílico y de los ésteres de ácido metacrílico que se derivan de éste, en particular del metacrilato de metilo.

5 Otra alternativa para la preparación de ésteres de ácido 2-hidroxi-isobutírico, en particular del éster metílico de ácido 2-hidroxi-isobutírico, partiendo de la ACH se describe en el documento de solicitud de patente japonesa abierta al público JP Hei-4-193845. En ese documento JP Hei-4-193845, la ACH se amidifica en primer lugar con 0,8 hasta 1,25 equivalentes de ácido sulfúrico en presencia de menos que 0,8 equivalentes de agua a unas temperaturas situadas por debajo de 60°C y a continuación, a unas temperaturas mayores que 55°C se hace reaccionar con más de 1,2 equivalentes de un alcohol, en particular de metanol, para formar el HIBSM o los correspondientes ésteres. No se aborda aquí la presencia de medios que disminuyan la viscosidad, que sean más estables frente a la matriz de reacción.

Las desventajas y los problemas de este procedimiento son la reacción técnica mediante una extraordinaria formación de viscosidad al final de la reacción.

Algunos enfoques para el aprovechamiento y la transformación del HIBSM por deshidratación para formar el metacrilato de metilo se describen en la bibliografía de patentes.

15 Por ejemplo, en el documento de patente europea EP 0 429 800 se convierte químicamente el HIBSM o una mezcla del HIBSM y de un correspondiente alfa- o beta-alcoxi-éster en la fase gaseosa, en presencia de metanol como alimentación concomitante (en inglés co-feed) de un catalizador heterogéneo que se compone de un aluminosilicato cristalino y de un dopaje mixto a base de un elemento de metal alcalino, por un lado, y de un metal noble, por otro lado. Aunque el grado de conversión y la selectividad del catalizador, por lo menos al comienzo de la reacción, son muy buenos, al subir el período de tiempo de reacción se llega a una desactivación bastante drástica del catalizador, que va acompañada con unos rendimientos decrecientes.

20 Un enfoque similar lo sigue el documento EP 0 941 984, en el que se describe la deshidratación en fase gaseosa del HIBSM como un paso parcial de una síntesis de MMA en presencia de un catalizador heterogéneo, que se compone de una sal de un metal alcalino del ácido fosfórico sobre SiO₂. En conjunto, sin embargo, este procedimiento de etapas múltiples es complicado, exige en ciertos pasos parciales unas presiones aumentadas y por consiguiente un equipo caro y proporciona solamente unos rendimientos insatisfactorios.

Junto a los trabajos más arriba expuestos para la deshidratación del HIBSM y de ésteres afines para formar los correspondientes compuestos de ácido metacrílico insaturados en alfa-beta en la fase gaseosa, hay también algunas propuestas para llevar a cabo la reacción en fase líquida.

30 La preparación del MAS partiendo del ácido 2-hidroxi-isobutírico se describe, por ejemplo, en el documento de patente de los EE.UU. 3.487.101, donde la preparación de diversos derivados de ácido metacrílico, en particular del ácido metacrílico y de ésteres de ácido metacrílico, se lleva a cabo partiendo del ácido 2-hidroxi-isobutírico en la fase líquida, está caracterizada porque la conversión química del HIBS en el ácido metacrílico se lleva a cabo en presencia de un catalizador de carácter básico disuelto, a unas altas temperaturas comprendidas entre 180°C y 320°C en presencia de unos ésteres que hierven a temperaturas elevadas (p.ej. el éster dimetílico del ácido ftálico) y de unos anhídridos internos (p.ej. el anhídrido del ácido ftálico). Según esa patente se consiguen en el caso de unos grados de conversión de HIBS > 90 % unas selectividades para el MAS situadas en torno a un 98 %. Acerca de la estabilidad a largo plazo de la solución líquida de catalizador, en particular acerca del agotamiento del anhídrido empleado, no se da ningún dato.

40 En el documento de solicitud de patente japonesa JP 184047/1985 se describe además la deshidratación de HIBSM en presencia de ácido sulfúrico altamente concentrado (90 - 100 % en peso). Son desventajas en este caso las altas cantidades consumidas de ácido sulfúrico y la formación forzosa de grandes cantidades de ácido sulfúrico acuoso, que se forma en el transcurso de la reacción mediante la liberación de agua a partir del HIBSM. Este procedimiento no alcanza una importancia económica a causa de las cantidades de ácido de desecho.

45 El documento de publicación de solicitud de patente alemana DE-OS 1 191367 se refiere a la preparación de ácido metacrílico partiendo del ácido 2-isobutírico en la fase líquida, que está caracterizada porque la conversión química del HIBS en ácido metacrílico en presencia de agentes inhibidores de la polimerización (tales como p.ej. un polvo de cobre) y en presencia de una mezcla de catalizadores que se compone de halogenuros metálicos y de halogenuros de metales alcalinos, se lleva a cabo a unas altas temperaturas comprendidas entre 180 y 220°C. Según esa patente, en el caso de unos grados de conversión de HIBS > 90 % se consiguen unas selectividades para el MAS de > un 99 %. Los mejores resultados se consiguen con unas mezclas de catalizadores constituidas a base de bromuro de zinc y bromuro de litio. Es conocido por lo general que la utilización de unos catalizadores que contienen halogenuros a unas altas temperaturas plantea unos drásticos requisitos para los materiales técnicos que se han de utilizar, y estos problemas en lo que se refiere a los productos secundarios halogenados arrastrados, que se encuentran en el material destilado, también aparecen en subsiguientes partes de la instalación.

El documento EP 0 487 853 describe la preparación del ácido metacrílico partiendo de la cianhidrina de acetona, que está caracterizada porque en el primer paso se hace reaccionar la ACH con agua a unas temperaturas moderadas en presencia de un catalizador de hidrólisis heterogéneo y porque en el segundo paso se hace reaccionar la amida de ácido 2-hidroxi-isobutírico con el formiato de metilo o con una mezcla de metanol y monóxido de carbono mediando formación de formamida y del éster metílico de ácido hidroxi-isobutírico, y porque en el tercer paso el HIBSM se saponifica, en presencia de un intercambiador de iones heterogéneo, con agua para formar el ácido hidroxi-isobutírico y porque en el cuarto paso se deshidrata el HIBS, haciéndolo reaccionar en fase líquida a altas temperaturas en presencia de una sal de metal alcalino soluble. Se describe la preparación del ácido metacrílico a partir del HIBS con unos altos grados de conversión situados en torno a 99 % con unas selectividades más o menos cuantitativas. El gran número de los necesarios pasos de reacción y la necesidad del aislamiento entremedias de compuestos intermedios individuales, en particular también la realización de pasos individuales del proceso a una presión elevada, hacen que el procedimiento sea complicado y por consiguiente a fin de cuentas antieconómico. Por lo demás, se produce forzosamente formamida, pudiendo ser considerado este compuesto en muchos casos como un producto secundario indeseado, que debe de ser evacuado como desecho con un precio caro.

El documento DE-OS 1 768 253 describe un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico por deshidratación del ácido alfa-hidroxi-isobutírico, que está caracterizado porque se hace reaccionar el HIBS en fase líquida a una temperatura de por lo menos 160°C en presencia de un catalizador de deshidratación, que se compone de una sal metálica del ácido alfa-hidroxi-isobutírico. Son especialmente apropiadas en este caso las sales de metales alcalinos y de metales alcalino-térreos del HIBS, que se preparan *in situ* en una masa fundida de HIBS por conversión química de apropiadas sales metálicas. Según esa patente, se describen unos rendimientos del MAS hasta de 95 % a partir del HIBS, estando compuesta la alimentación (en inglés "feed") del modo de procedimiento continuo a base de HIBS y de aproximadamente 1,5 % de una sal de un metal alcalino del HIBS.

El documento de patente rusa RU 89631 describe un procedimiento para la preparación del ácido metacrílico partiendo del ácido 2-hidroxi-isobutírico mediante separación de agua en fase líquida, que está caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en ausencia de un catalizador con una solución acuosa del HIBS (hasta de 62 % en peso de HIBS en agua) bajo presión a unas altas temperaturas de 200°C - 240°C.

Es conocido además que, para la preparación del ácido 2-hidroxi-isobutírico partiendo de la cianhidrina de acetona (ACH), la saponificación de la función de nitrilo se puede llevar a cabo en presencia de ácidos inorgánicos (véase J. Brit. Chem. Soc. (1930); Chem. Ber. 72 (1939), 800).

Es representativa de un tal proceso, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente japonesa Sho 63-61932, en el que la ACH se saponifica en un proceso de dos etapas para formar el ácido 2-hidroxi-isobutírico. En este caso, la ACH se hace reaccionar primeramente en presencia de 0,2 - 1,0 mol(es) de agua y de 0,5 - 2 equivalentes de ácido sulfúrico, formándose las correspondientes sales de amidas. Ya en este paso, en el caso de la utilización de unas pequeñas concentraciones de agua y de ácido sulfúrico, que son necesarias para la obtención de unos buenos rendimientos, unos breves periodos de tiempo de reacción y unas pequeñas cantidades de ácido de proceso de desecho, aparecen unos problemas masivos con la posibilidad de agitación de la mezcla de amidificación mediante una alta viscosidad de las tandas de reacción, en particular hacia el final del período de tiempo de reacción.

Si se aumenta la cantidad molar de agua para garantizar una baja viscosidad, entonces la reacción se decelera drásticamente y aparecen ciertas reacciones secundarias, en particular la fragmentación de la ACH en los eductos acetona y ácido cianhídrico, que reaccionan ulteriormente en las condiciones de reacción para formar productos derivados consiguientes. También en el caso de una elevación de la temperatura, según los datos de la publicación de patente japonesa SHO 63-61932 se puede ciertamente gobernar la viscosidad de la mezcla de reacción, y las correspondientes tandas de reacción se vuelven ciertamente agitables mediante la viscosidad decreciente, pero también en este caso, ya a unas temperaturas moderadas, las reacciones secundarias aumentan drásticamente, lo cual a fin de cuentas se exterioriza en unos rendimientos solamente moderados (véanse los Ejemplos comparativos).

Si se trabaja a unas bajas temperaturas < 50°C, que garantizarían una realización selectiva de la reacción, entonces hacia el final del período de tiempo de reacción mediante la elevación de la concentración de las sales de amidas difícilmente solubles en las condiciones de la reacción, se llega en primer lugar a la formación de una suspensión difícilmente agitable y a fin de cuentas a la solidificación total de la tanda de reacción.

En el segundo paso de la publicación de patente japonesa SHO 63-61932, se añade agua a la solución de amidificación y se hidroliza a unas temperaturas más altas que la temperatura de amidificación, formándose a partir de las sales de amidas formadas después de la amidificación, mediando liberación de hidrógenosulfato de amonio, el ácido 2-hidroxi-isobutírico.

Es esencial para la rentabilidad de un proceso realizado a escala técnica, junto a la preparación selectiva del producto diana HIBS en la reacción, también el aislamiento a partir de la matriz de reacción o respectivamente la separación de HIBS con respecto del ácido de proceso remanente.

En el documento JP Sho 57-131736, que se refiere a un método para el aislamiento del ácido alfa-hidroxi-isobutírico (= HIBS), se aborda esta problemática, tratando con un agente de extracción la solución de reacción que contiene el ácido alfa-hidroxi-isobutírico y el hidrógenosulfato de amonio de carácter ácido, obtenido por desdoblamiento hidrolítico después de la reacción entre la cianhidrina de acetona, el ácido sulfúrico y el agua, pasando el ácido 2-hidroxi-isobutírico al agente de extracción y permaneciendo el sulfato de amonio de carácter ácido de retorno en la fase acuosa.

De acuerdo con este procedimiento, antes de la extracción, el ácido sulfúrico todavía libre es neutralizado en el medio de reacción mediante tratamiento con un medio alcalino, con el fin de aumentar el grado de extracción del HIBS en la fase orgánica de extracción. La necesaria neutralización está vinculada con un gasto suplementario considerable de una base amínica o mineral y por consiguiente con considerables cantidades de desechos de correspondientes sales, que no se pueden evacuar a vertederos de un modo ecológico y rentable.

Las desventajas del documento JP Sho 57-131736 para la preparación del MMA pasando por el hidrógenosulfato de la amida de ácido metacrílico (secuencia de reacción: amidificación – reacción de conversión – esterificación hidrolítica) se pueden recopilar de la siguiente manera:

- a.) Utilización de unos altos excesos molares de ácido sulfúrico en relación con la ACH (en el proceso técnico aproximadamente 1,5 – 2 equivalentes de ácido sulfúrico por cada equivalente de ACH).
- b.) Altas pérdidas de rendimiento en el paso de amidificación (de aproximadamente 3-4 %) y en el paso de reacción de conversión (de aproximadamente 5-6 %), lo cual se exterioriza a fin de cuentas en un rendimiento máximo del sulfato de amida de ácido metacrílico de aproximadamente 91 %.
- c.) Grandes corrientes de desechos en forma de ácido sulfúrico acuoso, en el que están disueltos el hidrógenosulfato de amonio y productos secundarios orgánicos. La deposición de residuos alquitranosos indefinidos a partir de este ácido de desecho de proceso, que hacen necesario/a un tratamiento posterior o respectivamente una costosa evacuación a vertederos.

Las desventajas del procedimiento del documento JP Sho 57-131736 para la preparación del MMA pasando por el ácido hidroxi-isobutírico como compuesto intermedio principal (secuencia de reacción: amidificación – síntesis de HIBS – síntesis de MAS por hidrólisis - esterificación hidrolítica) se pueden recopilar de la siguiente manera:

- a.) Utilización de unos excesos molares de ácido sulfúrico ciertamente más pequeños referidos a la ACH (solamente alrededor de 1,0 equivalente de ácido sulfúrico por cada equivalente de ACH), pero problemas masivos con la viscosidad y la posibilidad de agitación del medio de amidificación hasta la solidificación completa de las tandas de reacción; la dilución propuesta de la carga de amidificación con alcoholes (metanol) o con diversos ésteres conduce en las condiciones de reacción a la conversión química incompleta de la ACH, a un drástico aumento de las reacciones secundarias o a la descomposición química de los agentes diluyentes.
- b.) Unas altas pérdidas de rendimiento en el paso de amidificación (aproximadamente 5-6 %) y una costosa extracción con un disolvente orgánico mediando formación de una fase de agente de extracción que contiene agua y el HIBS, que se debe de elaborar por destilación mediando un alto consumo de energía para el aislamiento del HIBS. Por cada kg del HIBS se generan aproximadamente 2 kg de un desecho de ácido de proceso, que contiene aproximadamente 34 % en peso de agua junto con 66 % en peso de hidrógenosulfato de amonio (véase el documento de publicación japonesa SHO-57-131736, Ejemplo 4). La regeneración de una solución de sal de desecho con altos contenidos de agua en una instalación de catálisis por contacto con ácido sulfúrico (= instalación SK) está vinculada con un considerable consumo de energía, que limita manifiestamente la capacidad de una tal instalación SK.

Es común para todos estos procedimientos el hecho de que el aislamiento del HIBS a partir de la matriz de reacción acuosa que contiene hidrógenosulfato de amonio, es muy costoso. Un contenido demasiado alto de agua en la fase de extracción que contiene HIBS condiciona también un arrastre de hidrógenosulfato de amonio al subsiguiente etapa de MAS, que ya no se puede realizar de una manera continua a escala técnica a lo largo de un período de tiempo aceptable. El alto consumo de energía al realizar la regeneración de unas corrientes de ácido de proceso que contiene agua altamente concentrado así como también de unas corrientes de extracción hacen además que sean antieconómicos los modos de proceder propuestos y no ofrecen ninguna alternativa real frente al modo de procedimiento consagrado, que ciertamente no es selectivo, pero que está dirigido al objetivo a causa de las sencillas y pocas operaciones técnicas de procedimiento.

Tomando en consideración el estado de la técnica, fue por fin una misión del presente invento la de poner a disposición un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo, que se pueda llevar a cabo de un modo sencillo y barato.

Otra misión del invento consistió en proporcionar un procedimiento, en cuyo caso se puedan obtener de manera muy selectiva los (met)acrilatos de alquilo.

Además de esto, fue por consiguiente una misión del presente invento la de poner a disposición un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo, en cuyo caso se genere solamente una pequeña cantidad de productos secundarios.

5 En este contexto, el producto se debería obtener en lo posible en unos altos rendimientos y, considerado en conjunto, mediando un pequeño consumo de energía.

Una meta adicional del presente invento consistió en indicar un procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo, que pueda ser realizado de un modo especialmente sencillo y barato.

10 Los problemas planteados por estas así como otras misiones no mencionadas explícitamente, que sin embargo se pueden deducir o descubrir sin dificultades a partir de las circunstancias conexas aquí discutidas en la introducción, mediante un procedimiento con todas las características de la reivindicación 1 de esta patente. Unas convenientes modificaciones del procedimiento conforme al invento se ponen bajo protección en las reivindicaciones subordinadas referidas a la reivindicación 1.

15 Son objeto del presente invento, de un modo correspondiente, unos procedimientos para la preparación de (met)acrilatos de alquilo, que comprenden los pasos de la transesterificación de un éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico, obteniéndose (met)acrilatos de alquilo así como un ácido α -hidroxi-carboxílico, y de la deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico, con lo que se obtiene un ácido (met)acrílico.

Mediante las medidas técnicas conformes al invento se pueden conseguir por lo demás, entre otras, las siguientes ventajas:

20 El procedimiento evita la utilización de ácido sulfúrico en altas cantidades como reaccionante. De modo correspondiente, en el caso del procedimiento conforme al invento, no resultan unas grandes cantidades del hidrógenosulfato de amonio.

25 Mediante el procedimiento conforme al invento los (met)acrilatos de alquilo se obtienen en unos altos rendimientos. Esto es válido en particular en comparación con los procedimientos descritos en el documento EP-A 0941984, en los cuales los ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos se deshidratan directamente para formar los (met)acrilatos de alquilo. De un modo sorprendente, se pudo comprobar que, mediante el paso de reacción adicional de la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico, se consiguen en conjunto unas selectividades más altas.

En este caso, la formación de productos secundarios es desacostumbradamente pequeña. Por lo demás, se consiguen unos altos grados de conversión, en particular tomado en consideración la alta selectividad.

30 El procedimiento del presente invento presenta una pequeña formación de productos secundarios.

En particular, el procedimiento de acuerdo con el invento se puede llevar a cabo a un precio barato, en particular junto con un pequeño consumo de energía. En este caso, los catalizadores utilizados para la deshidratación y la transesterificación se emplean a lo largo de un prolongado período de tiempo, sin que disminuyan la selectividad ni la actividad.

35 El procedimiento del presente invento se puede llevar a cabo a gran escala técnica.

40 Conforme al invento se hacen reaccionar unos ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos con un ácido (met)acrílico. Los ácidos (met)acrílicos que se pueden emplear para esto son de por sí conocidos y se pueden obtener comercialmente. Junto con el ácido acrílico (ácido propenoico) y el ácido metacrílico (ácido 2-metil-propenoico) pertenecen a este conjunto en particular unos derivados que comprenden unos sustituyentes. A los sustituyentes apropiados pertenecen en particular grupos de halógenos, tales como cloro, fluoro y bromo así como grupos alquilo que pueden comprender de manera preferida de 1 hasta 10, de manera especialmente preferida de 1 hasta 4 átomos de carbono. A éstos pertenecen, entre otros, el ácido β -metil-acrílico (ácido butenoico), el ácido α , β -dimetil-acrílico, el ácido β -etil-acrílico así como el ácido β , β -dimetil-acrílico. Se prefieren el ácido acrílico (ácido propenoico) y el ácido metacrílico (ácido 2-metil-propenoico), siendo especialmente preferido el ácido metacrílico.

45 Los ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos empleados para esto, son de por sí conocidos, comprendiendo el radical alcohólico del éster de manera preferida de 1 hasta 20 átomos de carbono, en particular de 1 hasta 10 átomos de carbono y de manera especialmente preferida de 1 hasta 5 átomos de carbono. Unos radicales alcohólicos preferidos se derivan, en particular, de metanol, etanol, propanol, butanol, en particular n-butanol y 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol y 2-etil-hexanol, siendo especialmente preferidos el metanol y el etanol.

50

El radical ácido de los ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos empleados para la transesterificación, se deriva de manera preferida del ácido (met)acrílico, que se puede obtener por deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico. Si, por ejemplo, se emplea el ácido metacrílico, entonces se utiliza un éster de ácido α -hidroxi-isobutírico. Si se emplea por ejemplo el ácido acrílico, entonces se emplea de manera preferida el ácido α -hidroxi-isopropiónico.

Unos ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos empleados de manera preferente son el éster metílico de ácido α -hidroxi-propiónico, el éster etílico de ácido α -hidroxi-propiónico, el éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico y el éster etílico del ácido α -hidroxi-isobutírico.

Tales ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos se obtienen de muchas maneras y a un precio barato a partir de las correspondientes cianhidrinas. En este caso no es crítica la pureza de la cianhidrina. Como consecuencia de esto, se puede emplear una cianhidrina purificada o no purificada para la reacción de hidrólisis. De un modo correspondiente, los ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos que se han de emplear conforme al invento se pueden preparar a partir de cetonas y de aldehídos así como del ácido cianhídrico y de un correspondiente alcohol.

En un primer paso, el compuesto carbonílico, por ejemplo una cetona, en particular la acetona, o un aldehído, por ejemplo el acetaldehído, propanal o butanal, se hace reaccionar con ácido cianhídrico para formar la correspondiente cianhidrina. De manera especialmente preferida, en este caso la acetona y/o el acetaldehído se hacen reaccionar de una manera típica, mediando utilización de una pequeña cantidad de un álcali o de una amina como catalizador.

En un paso adicional, la cianhidrina así obtenida se hace reaccionar con agua para dar la amida de un ácido hidroxi-carboxílico.

Típicamente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Son apropiados para ello en particular unos catalizadores de óxidos de manganeso, tal como se describen éstos en los documentos de solicitudes de patentes europeas EP-A-0945429, EP-A-0561614 así como EP-A-0545697. En este caso, el óxido de manganeso se puede emplear en forma de dióxido de manganeso, que se obtiene por tratamiento de sulfato de manganeso con permanganato de potasio en condiciones ácidas (compárense Biochem.J., 50 página 43 (1951) y J.Chem.Soc., 1953, página 2.189, 1953) o por oxidación electrolítica de sulfato de manganeso en una solución acuosa. Por lo general, el catalizador se emplea en muchos casos en forma de un polvo o granulado con un apropiado tamaño de granos. Por lo demás, el catalizador puede ser aplicado sobre un soporte. En este caso se pueden emplear en particular también los denominados reactores para una suspensión espesa (en inglés "slurry" o reactores de lecho sólido, que se describen, entre otros, en el documento EP-A-956 898.

Por lo demás, la reacción de hidrólisis puede ser catalizada por medio de enzimas. A las enzimas apropiadas pertenecen, entre otras, las nitrilo hidratasas. Esta reacción se describe a modo de ejemplo en la cita de "Screening, Characterization and Application of Cyanide-resistant Nitrile Hydratases" [exploración, caracterización y aplicación de nitrilo hidratasas resistentes a cianuros] Eng. Life. Sci. 2004, 4, nº 6.

Además de esto, la reacción de hidrólisis puede ser catalizada mediante ciertos ácidos, en particular el ácido sulfúrico. Esto se expone entre otros, en el documento JP Hei 4-193845.

El agua, que es necesaria para la hidrólisis de la cianhidrina, se puede emplear en muchos casos como disolvente. De manera preferida, la relación molar del agua a la cianhidrina es por lo menos de 1, de manera especialmente preferida la relación molar del agua a la cianhidrina está situada en el intervalo de 0,5:1-25:1 y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 1:1-10:1.

El agua empleada para la hidrólisis puede tener un alto grado de pureza. Sin embargo, esta propiedad no es obligatoria. Así, junto con un agua fresca se puede emplear también un agua industrial o un agua de proceso, que comprenda cantidades más o menos altas de impurezas. Correspondientemente, se puede utilizar para la hidrólisis también un agua reciclada.

Por lo demás, otros componentes pueden estar presentes en la mezcla de reacción para la hidrólisis de la cianhidrina. A estos pertenecen, entre otros compuestos, unos aldehídos y unas cetonas, especialmente los/las que se habían empleado para la preparación de la cianhidrina. Por ejemplo, puede estar contenida/ en la mezcla de reacción la acetona y/o el acetaldehído. Esto se describe, por ejemplo en el documento US 4018829-A. La pureza de los aldehídos y/o de las cetonas que se han añadido, por lo general no es especialmente crítica. Correspondientemente, estas sustancias pueden contener impurezas, en particular alcoholes, por ejemplo metanol, agua y/o el éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico (HIBSM). La cantidad de compuestos carbonílicos, en particular de la acetona y/o del acetaldehído, se puede emplear en la mezcla de reacción dentro de amplios

intervalos. De manera preferida, el compuesto carbonílico se emplea en una cantidad situada en el intervalo de 0,1-6 moles, de manera preferida de 0,1-2 moles por cada mol de la cianhidrina.

La temperatura, a la que se efectúa la reacción de hidrólisis, puede estar situada por lo general en el intervalo de 10-150°C, de manera preferida en el intervalo de 20-100°C y de manera especialmente preferida en el intervalo de 30-80°C.

La reacción se puede llevar a cabo por ejemplo en un reactor de lecho sólido o en un reactor para una suspensión.

La mezcla de reacción así obtenida comprende por lo general, junto a la deseada amida de hidroxiácido, otros componentes adicionales, en particular la cianhidrina que no ha reaccionado, así como eventualmente la acetona y/o el acetaldehído que se ha empleado. De modo correspondiente, la mezcla de reacción puede ser purificada, pudiendo la cianhidrina que no ha reaccionado ser desdoblada en acetona y ácido cianhídrico, a fin de emplear a estos compuestos de nuevo para la preparación de la cianhidrina. Lo mismo es válido para la acetona y/o el acetaldehído que se han separado.

Por lo demás, la mezcla de reacción purificada, que comprende una amida de hidroxiácido, se puede purificar con respecto de otros componentes mediante unas columnas para intercambio de iones.

Para esto se pueden emplear en particular intercambiadores de cationes e intercambiadores de aniones. Unos intercambiadores de aniones apropiados para esto son de por sí conocidos. Por ejemplo, unos apropiados intercambiadores de cationes se pueden obtener mediante sulfonación de copolímeros de estireno y divinilbenceno. Unos intercambiadores de aniones de carácter básico comprenden grupos de amonio cuaternarios, que están unidos por enlaces covalentes a copolímeros de estireno y divinilbenceno.

Los pasos para la preparación de las amidas de ácidos α -hidroxi-carboxílicos se describen, entre otros, de manera detallada en el documento EP-A-0686623.

En el siguiente paso, la amida de ácido α -hidroxi-carboxílico obtenida de esta manera se puede convertir químicamente en el éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico. Esto puede efectuarse por ejemplo mediante la utilización de formiatos de alquilo. Es particularmente apropiado/a el formiato de metilo, o una mezcla de metanol o monóxido de carbono, habiendo sido descrita esta reacción a modo de ejemplo en el documento EP-A-0407811.

De manera preferida, la reacción de la amida de ácido α -hidroxi-carboxílico se efectúa por alcoholisis con un alcohol, que comprende de manera preferida 1-10 átomos de carbono, de manera especialmente preferida de 1 hasta 5 átomos de carbono. Unos alcoholes preferidos son, entre otros, metanol, etanol, propanol, butanol, en particular n-butanol y 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etil-hexanol, octanol, nonanol y decanol. De manera especialmente preferida se emplean como alcohol el metanol y/o el etanol, siendo muy especialmente preferido el metanol. La reacción de amidas de ácidos carboxílicos con alcoholes, con el fin de obtener ésteres de ácidos carboxílicos, es conocida por lo general.

Esta reacción puede ser acelerada por ejemplo mediante unos catalizadores de carácter básico. Éstos comprenden catalizadores homogéneos así como catalizadores heterogéneos.

A los catalizadores homogéneos pertenecen unos alcoholatos de metales alcalinos y compuestos metálicos orgánicos de titanio, estaño y aluminio. De manera preferida, se emplea un alcoholato de titanio o un alcoholato de estaño, tal como el tetraisopropil-óxido de titanio o el tetrabutyl-óxido de estaño. A los catalizadores heterogéneos, pertenecen, entre otros, óxido de magnesio, óxido de calcio, así como unos intercambiadores de iones de carácter básico, tal como se describieron con anterioridad.

La relación molar de la amida de ácido α -hidroxi-carboxílico al alcohol, por ejemplo de la amida de ácido α -hidroxi-isobutírico al metanol, no es de por sí crítica, estando situada ésta de manera preferida en el intervalo de 2:1-1:20.

La temperatura de reacción puede estar situada asimismo dentro de amplios intervalos, aumentando por lo general la velocidad de la reacción con una temperatura creciente. El límite superior de temperaturas se establece por lo general a partir del punto de ebullición del alcohol empleado. De manera preferida, la temperatura de reacción está situada en el intervalo de 40-300°C, de manera especialmente preferida en el de 160-240°C. La reacción, según sea la temperatura de la reacción, se puede llevar a cabo con una depresión o con una sobrepresión. De manera preferida esta reacción se lleva a cabo en un intervalo de presiones de 0,5-35 bar, de manera especialmente preferida de 5 a 30 bar.

Usualmente, el amoniaco resultante es retirado fuera del sistema de reacción, siendo llevada a cabo la reacción en muchos casos en el punto de ebullición.

- El amoníaco puesto en libertad al realizar la alcoholisis puede ser conducido de retorno al proceso global de una manera fácil. Por ejemplo, se puede hacer reaccionar el amoníaco con el metanol para formar el ácido cianhídrico. Esto se expone, por ejemplo, en el documento EP-A-0941984. Por lo demás, el ácido cianhídrico se puede obtener a partir de amoníaco y metano de acuerdo con el procedimiento de BMA o Andrussov, estando descritos estos procedimientos en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [enciclopedia de Ullmann de la química industrial] 5ª edición en CD-ROM, palabra clave "compuestos cianicos inorgánicos".
- 5
- En un siguiente paso, el éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico se hace reaccionar con un ácido (met)acrílico, obteniéndose un (met)acrilato de alquilo, así como un ácido α -hidroxi-carboxílico.
- La mezcla de reacción, junto a los reaccionantes, puede comprender otros componentes adicionales, tales como por ejemplo disolventes, catalizadores, agentes inhibidores de la polimerización y agua.
- 10
- La reacción del éster alquílico de ácido hidroxi-carboxílico con el ácido (met)acrílico se puede catalizar mediante por lo menos un ácido o mediante por lo menos una base. En este caso se pueden utilizar unos catalizadores tanto homogéneos como también heterogéneos. Como catalizadores de carácter ácido son especialmente apropiados en particular unos ácidos inorgánicos, por ejemplo el ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, así como unos ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos sulfónicos, en particular el ácido p-tolueno-sulfónico así como intercambiadores de cationes de carácter ácido.
- 15
- A las resinas intercambiadoras de cationes especialmente apropiadas pertenecen en particular unos polímeros de estireno y divinilbenceno que contienen grupos de ácidos sulfónicos. Unas resinas intercambiadoras de cationes especialmente apropiadas se pueden obtener a escala comercial de Rohm&Haas bajo la denominación comercial Amberlyst® y de Bayer bajo la denominación comercial Lewatit®.
- 20
- La concentración del catalizador está situada de manera preferida en el intervalo de 1 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 5 a 15 % en peso, referida a la suma del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico empleado y del ácido (met)acrílico empleado.
- A los agentes inhibidores de la polimerización, que se pueden emplear de manera preferida, pertenecen, entre otros compuestos, la fenotiazina, el butil terciario-catecol, el éter monometílico de hidroquinona, la hidroquinona, el 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidinoxilo (TEMPO) o sus mezclas; pudiendo ser mejorada parcialmente la actividad de estos agentes inhibidores mediante el empleo de oxígeno. Los agentes inhibidores de la polimerización se pueden emplear en una concentración situada en el intervalo de 0,001 a 2,0 % en peso, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,01 a 0,2 % en peso, referida a la suma del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico empleado y del ácido (met)acrílico empleado.
- 25
- 30
- La reacción se lleva a cabo de manera preferida a unas temperaturas situadas en el intervalo de 50°C a 200°C, de manera especialmente preferida de 70°C a 130°C, en particular de 80°C a 120°C y de manera muy especialmente preferida de 90°C a 110°C.
- La reacción se puede llevar a cabo con una depresión o con una sobrepresión, según sea la temperatura de la reacción. De manera preferida, esta reacción se lleva a cabo en el intervalo de presiones de 0,02-5 bar, en particular de 0,2 a 3 bar y de manera especialmente preferida de 0,3 a 0,5 bar.
- 35
- La relación molar del ácido (met)acrílico al éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico está situada de manera preferida en el intervalo de 4:1-1:4, en particular de 3:1 a 1:3 y de manera especialmente preferida en el intervalo de 2:1-1:2.
- 40
- De manera preferida, la selectividad es por lo menos de un 90 %, de manera especialmente preferida de un 98 %. La selectividad es definida como la relación de la suma de las cantidades de sustancias formadas de (met)acrilatos de alquilo y de ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos, referida a la suma de las cantidades de sustancias convertidas de ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos y de ácido (met)acrílico.
- De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, la transesterificación se puede efectuar en presencia de agua. De manera preferida, el contenido de agua está situado en el intervalo de 0,1-50 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,5-20 % en peso, y de manera muy especialmente preferida de 1-10 % en peso, referido al peso del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico empleado.
- 45
- Mediante la adición de pequeñas cantidades de agua se puede aumentar sorprendentemente la selectividad de la reacción. A pesar de la adición de agua, en este caso se puede mantener sorprendentemente pequeña la formación de metanol.
- 50

En el caso de una concentración de agua de 10 a 15 % en peso, referida al peso del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico empleado, se forma de manera preferida menos que 5 % en peso de metanol a una temperatura de la reacción de 120°C y con una duración de la reacción o un período de tiempo de permanencia de 5 a 180 min.

5 La transesterificación se puede llevar a cabo por cargas (= de manera discontinua) o de manera continua, siendo preferidos los procedimientos continuos.

10 La duración de la reacción de transesterificación depende de las masas molares empleadas así como de la temperatura de la reacción, pudiendo estar situado este parámetro dentro de amplios intervalos. De manera preferida, el periodo de tiempo de reacción de la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico está situado en el intervalo de 30 segundos a 15 horas, de manera especialmente preferida de 5 minutos a 5 horas, y de manera muy especialmente preferida de 15 minutos a 3 horas.

En el caso de procedimientos continuos, el período de tiempo de permanencia es de manera preferida de 30 segundos a 15 horas, de manera especialmente preferida de 5 minutos a 5 horas y de manera muy especialmente preferida de 15 minutos a 3 horas.

15 En el caso de la preparación del metacrilato de metilo a partir del éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico la temperatura es de manera preferida de 60 a 130°C, de manera especialmente preferida de 80 a 120°C y de manera muy especialmente preferida de 90 a 110 °C. La presión está situada de manera preferida en el intervalo de 50 a 1.000 mbar, de manera especialmente preferida en el de 300 a 800 mbar. La relación molar del ácido metacrílico al éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico está situada de manera preferida en el intervalo de 2:1-1:2, en particular de 1,5:1-1:1,5.

20 Por ejemplo, la transesterificación puede efectuarse en la instalación que se expone en la Fig. 1. El éster de ácido hidroxi-carboxílico, por ejemplo el éster metílico de ácido hidroxi-isobutírico, es aportado a través de una conducción (1) a un reactor de lecho sólido (3), que comprende una resina intercambiadora de cationes. Un ácido (met)acrílico, por ejemplo el ácido 2-metil-propenoico, es añadido a través de la conducción (2) o de la conducción (17) al reactor del lecho sólido (3). La conducción (2) puede estar comunicada con otras conducciones, por ejemplo con la
25 conducción (9) y la conducción (13), para disminuir de esta manera el número de las conducciones de aportación al reactor. Las conducciones (9), (13) y/o (17) pueden sin embargo también conducir directamente al reactor de lecho sólido. En el caso de las conducciones de reacción anteriormente mencionadas, se forma una mezcla de reacción que, junto al metanol así como al éster metílico de ácido hidroxi-isobutírico y al ácido metacrílico que no han reaccionado, comprende los productos de reacción ácido hidroxi-isobutírico así como metacrilato de metilo. Esta
30 mezcla de reacción es conducida a través de la conducción (4) a una instalación de destilación (5). En la instalación de destilación (5) se obtienen agua, metacrilato de metilo así como metanol como el material destilado, que es aportado a través de la conducción (7) como producto de cabezas a un dispositivo separador de fases (8). En la fase superior se reúnen el metacrilato de metilo así como el metanol, que son sacados desde el sistema a través de la conducción (10). En la fase inferior del dispositivo separador de fases (8) se reúne en particular agua, que puede ser
35 retirada desde el sistema a través de la conducción (11) o puede ser aportada a través de la conducción (9) al reactor de lecho sólido (3).

A partir de la parte inferior de la columna se pueden obtener el éster metílico de ácido hidroxi-isobutírico, el ácido hidroxi-isobutírico así como el ácido metacrílico, que pueden ser conducidos a través de la conducción (6) a una
40 segunda instalación de destilación (12). En este caso se separan por destilación el éster metílico de ácido hidroxi-isobutírico así como el ácido metacrílico que, a través de la conducción (13), se conducen de retorno a la transesterificación. El ácido hidroxi-isobutírico contenido en la fracción de colas de la destilación es conducido a través de la conducción (14) a un reactor para la deshidratación (15). El ácido metacrílico obtenido de esta manera puede ser aportado a través de la conducción (17) a la transesterificación que antes se ha expuesto, o puede ser sacado del sistema a través de la conducción (16).

45 De acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, la transesterificación puede efectuarse en una instalación de destilación. En este caso, el catalizador puede ser añadido en cualquier zona de la instalación de destilación. Por ejemplo, el catalizador puede ser puesto a disposición en la zona de la parte inferior de la columna o en la zona de la columna. En este caso los eductos, sin embargo, deberían ser puestos en contacto con el catalizador. Por lo demás, el catalizador puede ser puesto a disposición en una zona separada de la instalación de
50 destilación, estando comunicada esta zona con las demás zonas de la instalación de destilación, por ejemplo con la parte inferior de la columna y con la columna. Esta disposición por separado de la zona con catalizador es preferida.

Mediante esta forma de realización preferida, se consigue sorprendentemente aumentar la selectividad de la reacción. En este contexto hay que retener el hecho de que la presión de la reacción se puede ajustar de una manera independiente de la presión existente dentro de las columnas de destilación. De esta manera, se puede
55 mantener baja la temperatura de ebullición, sin que suba de una manera correspondiente el período de tiempo de reacción o respectivamente el período de tiempo de permanencia. Además de esto, la temperatura de la reacción se puede hacer variar a lo largo de un amplio intervalo. De esta manera, se puede acortar el período de tiempo de

reacción. Además de esto, el volumen de catalizador se puede escoger de una manera arbitraria, sin que se tenga que tomar en consideración la geometría de la columna. Además, por ejemplo, se puede añadir un reaccionante adicional. Todas estas medidas técnicas pueden contribuir al aumento de la selectividad y de la productividad, consiguiéndose unos sorprendentes efectos sinérgicos.

5 En este caso el éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico, por ejemplo el éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico, es aportado a la instalación de destilación. Por lo demás, se introduce en la instalación de destilación un ácido (met)acrílico, por ejemplo el ácido metacrílico. Las condiciones de destilación se realizan de manera preferida de tal modo que se retire por destilación desde la instalación de destilación exactamente un producto, quedando el segundo producto en la parte inferior de la columna y siendo retirado de una manera continua a partir de ésta. En el caso de la utilización de alcoholes con un pequeño número de átomos de carbono, en particular de etanol o metanol, se retira de manera preferida el (met)acrilato de alquilo por destilación de la mezcla de reacción. Los eductos son conducidos cíclicamente a través de la zona con catalizador. De esta manera resultan de manera continua un (met)acrilato de alquilo así como un ácido α -hidroxi-carboxílico.

15 Una forma preferida de realización de la destilación reactiva se expone esquemáticamente en la Fig. 2. Los eductos pueden ser introducidos en la columna de destilación (3) a través de una conducción común (1) o por separado a través de dos conducciones (1) y (2). De manera preferida, la adición de los eductos se efectúa a través de conducciones separadas. Los eductos pueden ser aportados en este caso a la misma etapa o en cualquier posición de la columna.

20 La temperatura de los reaccionantes puede ser ajustada en tal caso a través de un intercambiador de calor en la fracción de aportación, no siendo representados en la Figura 1 los equipos necesarios para esto. En una variante preferida, los eductos son añadidos dosificadamente por separado a la columna, efectuándose la adición dosificada de los componentes que hierven a más baja temperatura por debajo de la posición para la aportación del compuesto que hierve a alta temperatura. De manera preferida en este caso se añade en forma de vapor el componente que hierve a más baja temperatura.

25 Para el presente invento, se puede utilizar cualquier columna de destilación de etapas múltiples (3), que posee dos o más etapas de separación. Como número de las etapas de separación se designa en el presente invento al número de los platos en el caso de una columna de platos o al número de las etapas de separación teóricas en el caso de una columna con empaquetadura o de una columna con cuerpos de relleno.

30 Ejemplos de una columna de destilación de etapas múltiples con platos, contienen unos platos tales como platos de campanas, platos perforados, platos del tipo de túnel, platos de válvulas, platos de rendijas, platos perforados y de rendijas, platos perforados y de campanas, platos de toberas, platos centrífugos, los ejemplos de una columna de destilación de etapas múltiples con cuerpos de relleno contienen unos cuerpos tales como anillos de Raschig, anillos de Lessing, anillos de Pall, sillas de montar de Berl, sillas de montar de Intalox, y ejemplos de una columna de destilación de etapas múltiples con empaquetaduras contienen unas empaquetaduras de los tipos Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) y empaquetaduras con bolsas de catalizador, por ejemplo las Kata-Pak.

35 Se puede utilizar asimismo una columna de destilación con combinaciones de zonas con platos, de zonas con cuerpos de relleno o de zonas con empaquetaduras.

La columna (3) puede estar equipada con construcciones internas. La columna tiene de manera preferida un condensador (12) para la condensación del vapor y un evaporador (18) en la parte inferior de la columna.

40 De manera preferida, el equipo de destilación tiene por lo menos una zona, seguidamente denominada reactor, en la/el que está previsto por lo menos un catalizador. Este reactor puede estar situado dentro de la columna de destilación. Sin embargo, de manera preferida este reactor está dispuesto fuera de la columna (3) en una zona separada, explicándose con mayor detalle en la Figura 2 una de estas formas preferidas de realización.

45 Con el fin de llevar a cabo la reacción de transesterificación en un reactor (8) dispuesto por separado, dentro de la columna una parte de la fase líquida que circula hacia abajo es recogida a través de un colector y es conducida fuera de la columna como una corriente parcial (4). La posición del colector es determinada mediante el perfil de concentraciones de los componentes individuales en la columna. El perfil de concentraciones puede ser regulado en este caso a través de la temperatura y/o del reflujo. El colector está colocado de manera preferida de tal modo que la corriente conducida fuera de la columna contenga ambos reaccionantes, de manera especialmente preferida los reaccionantes en una concentración suficientemente alta y de manera muy especialmente preferida en la relación molar de ácido : éster = de 1,5:1 a 1:1,5. Por lo demás, pueden estar previstos varios colectores en diferentes sitios de la columna de destilación, pudiendo ser ajustadas las relaciones molares mediante la cantidad de reaccionantes retirados.

A la corriente retirada desde la columna se le puede añadir dosificadamente además todavía otro reaccionante, por ejemplo agua, con el fin de ajustar la relación de productos ácido / éster en la reacción de transesterificación cruzada o de aumentar la selectividad. El agua se puede aportar desde el exterior a través de una conducción (que no se representa en la Figura 1) o se puede sacar desde un dispositivo separador de fases (13). La presión de la corriente (5) enriquecida con agua se puede aumentar a continuación a través de un medio para la elevación de la presión (6), por ejemplo una bomba.

Mediante un aumento de la presión se puede disminuir o respectivamente impedir una formación de vapor en el reactor, por ejemplo en un reactor de lecho sólido. De esta manera se puede conseguir una circulación uniforme a través del reactor y una mojadura de las partículas de catalizador. La corriente puede ser conducida a través de un intercambiador de calor (7) y la temperatura de reacción se puede ajustar. La corriente, en tal caso, se puede calentar o enfriar según las necesidades. A través de la temperatura de la reacción, se puede ajustar además la relación de productos del éster al ácido.

En el reactor de lecho sólido (8) tiene lugar en presencia del catalizador la reacción de transesterificación. El reactor puede ser recorrido por la corriente en tal caso hacia abajo o hacia arriba. La corriente descendente (9) en el reactor, que contiene en una cierta proporción los productos y los eductos que no han reaccionado, siendo la proporción de los componentes en la corriente descendente en el reactor dependiente del período de tiempo de permanencia, de la masa de catalizador, de la temperatura de reacción y de la relación de los eductos así como de la cantidad de agua añadida, se conduce primeramente a través de un intercambiador de calor (10) y se ajusta a una temperatura que es ventajosa al efectuar la introducción en la columna de destilación. De manera preferida, se ajusta la temperatura, que corresponde a la temperatura en la columna de destilación junto al sitio de la introducción de la corriente.

La posición, donde la corriente que abandona el reactor es conducida de retorno a la columna, puede estar situada en este caso por encima o por debajo de la posición para la retirada de la fracción de aportación al reactor, pero de manera preferida está por encima. Antes de conducirse de retorno a la columna, la corriente puede ser descomprimida a través de una válvula (11), ajustándose de manera preferida el mismo nivel de presión que en la columna. De manera preferida, la columna de destilación tiene en este caso una presión más baja. Esta forma de realización ofrece la ventaja de que los puntos de ebullición de los componentes que se han de separar son disminuidos, con lo cual la destilación se puede llevar a cabo a un más bajo nivel de temperatura y con ello de un modo ahorrrativo de energía y moderado térmicamente.

En la columna de destilación (3) se efectúa la separación de la mezcla de productos. El compuesto de más bajo punto de ebullición, de manera preferida el éster que se ha formado al realizar la transesterificación, es separado a través de la parte superior de la columna. De manera preferida, la columna de destilación se hace funcionar de tal manera que el agua añadida delante del reactor de lecho sólido es separada asimismo como producto de cabezas. La corriente en forma de vapor, retirada por la parte superior de la columna, es condensada en un condensador (12) y a continuación es separada en la fase acuosa y la fase que contiene el éster producto en un decantador (13). La fase acuosa puede ser sacada para el tratamiento a través de una conducción (15) o puede ser conducida de retorno total o parcialmente, a través de la conducción (17), de nuevo a la reacción como una corriente. La corriente constituida por la fase que contiene el éster se puede desplazar a la columna a través de la conducción (14) en parte como fracción de reflujo (16) o en parte se puede sacar desde la instalación de destilación. El compuesto que hierve a una más alta temperatura, de manera preferida el ácido formado en la transesterificación cruzada, es sacado desde la columna (19) como corriente de colas.

Mediante esta forma de realización preferida se consigue sorprendentemente aumentar la selectividad de la reacción. En este contexto hay que retener el hecho de que la presión de la reacción se puede ajustar independientemente de la presión que existe dentro de las columnas de destilación. De este modo se puede mantener baja la temperatura de ebullición, sin que aumente de manera correspondiente el período de tiempo de reacción o respectivamente el período de tiempo de permanencia. Además de ello, la temperatura de la reacción se puede hacer variar a lo largo de un amplio intervalo. De esta manera se puede acortar el período de tiempo de reacción. Además de ello, el volumen de catalizador se puede escoger arbitrariamente, sin que se tenga que tomar en consideración la geometría de la columna. Además, por ejemplo, se puede añadir a esto un reaccionante adicional.

El ácido α -hidroxi-carboxílico, por ejemplo el ácido hidroxi-isobutírico, obtenido a partir de la reacción, puede ser deshidratado de un modo conocido. Por lo general, el ácido α -hidroxi-carboxílico, por ejemplo el ácido α -hidroxi-isobutírico se calienta en presencia de por lo menos una sal metálica, por ejemplo de sales de metales alcalinos y/o de metales alcalino-térreos, a unas temperaturas situadas en el intervalo de 160-300°C, de manera especialmente en el intervalo de 200 a 240°C, obteniéndose por lo general el ácido (met)acrílico así como agua. A las sales metálicas apropiadas pertenecen, entre otros compuestos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, hidróxido de bario, hidróxido de magnesio, sulfito de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de estroncio, carbonato de magnesio, bicarbonato de sodio, acetato de sodio, acetato de potasio y dihidrógenofosfato de sodio.

La deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico se puede llevar a cabo de manera preferida a una presión situada en el intervalo de 0,05 bar a 2,5 bar, de manera especialmente preferida en el intervalo de 0,1 bar a 1 bar.

De acuerdo con un aspecto especial del presente invento, la presión, al realizar la deshidratación, es aproximadamente de igual magnitud que la presión en el caso de la transesterificación antes descrita del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con el ácido (met)acrílico, sin que con ello deba de efectuarse ninguna restricción. De manera preferida, la diferencia de la presión al realizar la transesterificación y de la presión al realizar la deshidratación es menor que 0,1 bar, de manera especialmente preferida menor que 0,05 bar. De acuerdo con una forma especial de realización del presente invento, el ácido (met)acrílico obtenido en forma gaseosa se puede conducir a la transesterificación sin ninguna condensación ni ninguna evaporación renovada.

La deshidratación de ácidos α -hidroxi-carboxílicos se describe por ejemplo en el documento de solicitud de patente alemana DE-A-176 82 53.

El ácido (met)acrílico así obtenido se puede emplear a su vez de nuevo para la preparación de (met)acrilatos de alquilo. Por lo demás, el ácido (met)acrílico es un producto comercial. De manera sorprendente, correspondientemente la instalación para la preparación de (met)acrilatos de alquilo puede servir asimismo para preparar un ácido (met)acrílico, pudiendo ser regulada con facilidad la relación de productos de los (met)acrilatos de alquilo al ácido (met)acrílico mediante la concentración de agua al realizar la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico y/o mediante la temperatura de reacción.

En conjunto, por consiguiente, a partir de los compuestos carbonílicos, el ácido cianhídrico y los alcoholes se pueden obtener (met)acrilatos de alquilo de una manera sencilla y barata, mediante unos procedimientos que comprenden los siguientes pasos:

- A) formación de por lo menos una cianhidrina por reacción de por lo menos un compuesto carbonílico con ácido cianhídrico;
- B) hidrólisis de la cianhidrina o respectivamente de las cianhidrinas mediando formación de por lo menos una amida de ácido α -hidroxi-carboxílico;
- C) alcoholisis de la amida de ácido α -hidroxi-carboxílico o respectivamente de las amidas de ácidos α -hidroxi-carboxílicos, obteniéndose por lo menos un éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico,
- D) transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico o respectivamente de los ésteres alquílicos de ácidos α -hidroxi-carboxílicos con un ácido (met)acrílico, formándose por lo menos un (met)acrilato de alquilo y por lo menos un ácido α -hidroxi-carboxílico;
- E) deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico o respectivamente de los ácidos α -hidroxi-carboxílicos, formándose un ácido (met)acrílico.

Seguidamente el presente invento se debe de explicar con mayor detalle con ayuda de Ejemplos así como de un Ejemplo de Comparación.

Ejemplo 1

En una instalación de destilación reactiva expuesta en la Fig. 2 se aportan durante un período de tiempo de 48 horas 4.619 g del éster metílico del ácido α -hidroxi-isobutírico (HIBSM) así como 3.516 g del ácido metacrílico (MAS). La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 120°C y a una presión de 250 mbar. El resultante ácido α -hidroxi-isobutírico se retiró desde la parte inferior de la columna. El metacrilato de metilo (MMA) fue separado por destilación. La reacción se llevó a cabo en presencia de 16 % en peso de agua, referido al peso del éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico. La reacción se llevó a cabo mediando utilización de un catalizador de carácter ácido (intercambiador de cationes; del tipo Lewatit® K2431 de Bayer).

La selectividad, definida como la relación de las cantidades de sustancias de metacrilato de metilo (MMA) y de ácido α -hidroxi-isobutírico (HIBS) que se han formado a las cantidades de sustancias de HIBSM y MAS que han reaccionado, fue de un 99 %.

El ácido α -hidroxi-isobutírico obtenido a partir del procedimiento fue deshidratado de acuerdo con el documento DE-OS 17 68 253.

En conjunto se establece una selectividad de 98,5 % que es definida como la relación de la cantidad de sustancia de MMA que se ha formado a la cantidad de sustancia de HIBSM que ha reaccionado.

Ejemplo comparativo 1

El metacrilato de metilo se preparó por deshidratación del éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico. Esta reacción se llevó a cabo de acuerdo con el documento EP-A-0941984. Una mezcla de 20 g de dihidrógenofosfato de sodio y de 80 g de agua se añadió a 60 g de gel de sílice. El agua fue retirada desde la mezcla bajo una presión reducida. El residuo fue secado durante una noche a 150°C, con el fin de obtener un catalizador. 10 g del catalizador obtenido fueron añadidos a un tubo de cuarzo, que estaba equipado con un evaporador. El tubo de cuarzo fue calentado con

un horno, siendo la temperatura de la capa de catalizador de aproximadamente 400°C. Una mezcla de metanol y del éster metílico de ácido α -hidroxi-isobutírico (2:1) fue evaporada continuamente con una velocidad de 10 g por hora y conducida a través de la capa de catalizador. La selectividad de la reacción, definida como la relación de la cantidad de sustancia de MMA que se ha formado a la cantidad de sustancia de HIBSM que ha reaccionado, fue de 88 %.

5 Ejemplos 2 hasta 18

El Ejemplo 1 fue repetido en lo esencial, pero no añadiéndose nada de agua a la mezcla de reacción. La reacción se efectuó en las condiciones indicadas en la Tabla 1, en particular en lo que se refiere a la temperatura, al período de tiempo de permanencia y a la relación molar de los eductos. La selectividad de las reacciones, definida como la relación de las cantidades de sustancias de MMA y HIBS que se han formado a las cantidades de sustancias de HIBSM y MAS que han reaccionado, es expuesta asimismo en la Tabla 1.

Tabla 1

Ejemplo	Temperatura de reacción [°C]	Relación molar de HIBSM/MAS	Período de tiempo de permanencia [min]	Selectividad [%]
2	120	1,00	28,33	93,21
3	90	1,00	42,50	95,06
4	100	1,00	42,50	94,81
5	110	1,00	42,50	94,64
6	120	1,00	42,50	90,67
7	90	1,00	85,00	95,53
8	100	1,00	85,00	94,95
9	110	1,00	85,00	93,55
10	120	1,00	85,00	91,78
11	90	1,00	170,00	94,83
12	100	1,00	170,00	94,06
13	90	2,0	42,50	91,61
14	100	2,0	42,50	91,73
15	90	2,0	85,00	90,63
16	100	2,0	85,00	90,30
17	120	0,50	28,33	92,05
18	120	0,50	42,50	92,62

Ejemplos 19 hasta 38

El Ejemplo 1 fue repetido en lo esencial, llevándose a cabo la reacción, sin embargo, en las condiciones que se indican en la Tabla 2, en particular en lo que se refiere a la temperatura y al período de tiempo de permanencia. La relación molar de HIBSM/MAS fue de 1:1. Por lo demás, se añadieron diferentes proporciones de agua, siendo expuestas éstas asimismo en la Tabla 2. La selectividad de las reacciones, definida como la relación de las cantidades de sustancias de MMA y HIBS que se han formado a las cantidades de sustancias de HIBSM y MAS que han reaccionado, así como la relación molar de HIBS a MMA, se exponen asimismo en la Tabla 2.

Tabla 2

Ej.	Temperatura de reacción [°C]	Relación molar de H ₂ O a HIBSM	Período de tiempo de permanencia [min]	Selectividad [%]	Relación molar de HIBS a MMA
19	90	0,20	42,5	98,61	1,33
20	100	0,20	42,5	98,18	1,21
21	110	0,20	42,5	97,44	1,11
22	120	0,20	42,5	96,27	0,99
23	90	0,20	85	98,34	1,18
24	100	0,20	85	97,66	1,09
25	110	0,20	85	96,56	1,02
26	100	0,20	170	96,95	1,00
27	90	0,50	42,5	98,80	1,61
28	100	0,50	42,5	98,64	1,36
29	110	0,50	42,5	98,21	1,22
30	120	0,50	42,5	97,58	1,08
31	90	0,50	85	98,76	1,39
32	100	0,50	85	98,35	1,20
33	110	0,50	85	97,78	1,10
34	100	0,50	170	98,08	1,10
35	90	1,0	50,0	99,41	2,090
36	100	1,0	50,0	99,65	1,618
37	110	1,0	50,0	99,82	1,360
38	120	1,0	50,0	99,54	1,319

5 Los Ejemplos anteriores muestran que, mediante el presente invento se pueden formar (met)acrilatos de alquilo con una selectividad muy alta, estando situada cerca de 1 la relación de los (met)acrilatos de alquilo al ácido α -hidroxicarboxílico también en el caso de unas concentraciones de agua relativamente altas. De modo correspondiente, se forma relativamente poca cantidad de metanol. La relación molar de los (met)acrilatos de alquilo al ácido α -hidroxicarboxílico se puede regular en este caso también a través de la temperatura.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de (met)acrilatos de alquilo, que comprende los pasos de transesterificación de un éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico, obteniéndose (met)acrilatos de alquilo así como un ácido α -hidroxi-carboxílico, y de deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico, obteniéndose un ácido (met)acrílico.
5
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el éster alquílico de ácido hidroxi-carboxílico se obtiene por alcoholisis de una amida de ácido hidroxi-carboxílico.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque la amida de ácido hidroxi-carboxílico se obtiene por hidrólisis de una cianhidrina.
10
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la cianhidrina es la cianhidrina de acetona.
5. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, caracterizado porque para la hidrólisis se emplea un catalizador.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque el catalizador comprende un óxido de manganeso, ácido sulfúrico o una enzima.
15
7. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 6, caracterizado porque el alcohol empleado para la alcoholisis de la amida de ácido hidroxi-carboxílico comprende de 1 hasta 10 átomos de carbono.
8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, caracterizado porque el alcohol es el metanol y/o etanol.
20
9. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 8, caracterizado porque la alcoholisis se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 160-240°C.
10. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 9, caracterizado porque la alcoholisis se lleva a cabo a una presión situada en el intervalo de 5 a 30 bar.
11. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones 2 hasta 10, caracterizado porque para la alcoholisis se emplea por lo menos un catalizador de carácter básico.
25
12. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico es catalizada por medio de un ácido.
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, caracterizado porque el ácido es un intercambiador de iones.
30
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, caracterizado porque la transesterificación se lleva a cabo en una instalación de destilación.
15. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico se lleva a cabo a una presión situada en el intervalo de 100 mbar a 3 bar.
35
16. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico se lleva a cabo a una temperatura situada en el intervalo de 70 a 130°C.
17. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico se lleva a cabo en presencia de agua.
40
18. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 17, caracterizado porque la concentración de agua es de 0,1 a 50 % en peso, referida al peso del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico.

19. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la relación molar del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico al ácido (met)acrílico, al realizar la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico está situada en el intervalo de 3:1 a 1:3.
- 5 20. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el período de tiempo de reacción al realizar la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico está situado en el intervalo de 5 minutos a 5 horas.
21. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque la deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico y la transesterificación del éster alquílico de ácido α -hidroxi-carboxílico con un ácido (met)acrílico se llevan a cabo a la misma presión.
- 10 22. Procedimiento de acuerdo con por lo menos una de las precedentes reivindicaciones, caracterizado porque el ácido (met)acrílico obtenido en forma gaseosa por medio de la deshidratación del ácido α -hidroxi-carboxílico se conduce sin ninguna condensación ni evaporación renovada a la transesterificación.

Figura 1

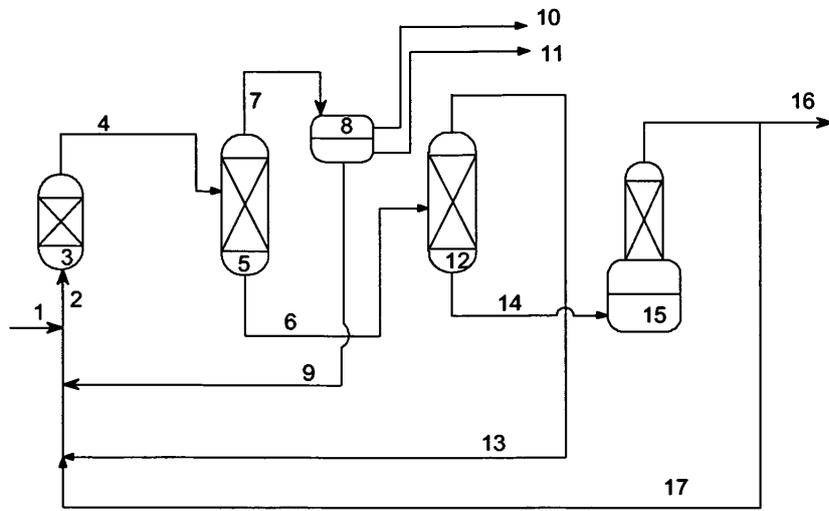


Figura 2

