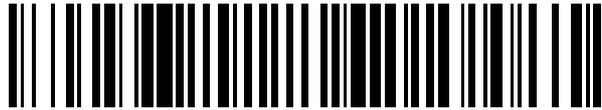


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 329**

51 Int. Cl.:

C07C 231/24 (2006.01)

C07D 201/16 (2006.01)

C07D 207/267 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2009 E 09748809 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.01.2013 EP 2370397**

54 Título: **Procedimiento para la eliminación de subproductos de N-vinilamidas**

30 Prioridad:

28.11.2008 EP 08170175

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

09.04.2013

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**STAFFEL, WOLFGANG;
VOGELSANG, REGINA;
KESSINGER, ROLAND;
TUTTELBERG, LEMBIT y
HEIDA, BERND**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 400 329 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 eliminación de subproductos de N-vinilamidas

5 La invención se refiere a un procedimiento para la separación de subproductos de mezclas de producto ricas en N-vinilamida (N-vinilamida en bruto), que se caracteriza porque se realiza una extracción de la N-vinilamida en bruto con un disolvente orgánico como medio de extracción.

Por los documentos DE 39 38 016 A1, JP 61 289069 A y JP 61 065853 se conocen procedimientos para la purificación de compuestos N-vinílicos mediante la extracción con agua.

10 Procedimientos de producción para N-vinilamidas, por ejemplo también N-vinilpirrolidona, se describen por ejemplo en los documentos DE-A 102 55 437, DE-A 195 09 362 y DE-A 198 39 565. Dependiendo de los procedimientos de producción la mezcla de producto obtenida contiene una serie de subproductos diferentes, por ejemplo sustancias de partida, oligómeros o polímeros ya formados de los compuestos vinílicos y otros subproductos, que pueden producirse en particular por la realización de la reacción química en el reactor. A estos últimos también pertenecen los subproductos fluorescentes, que en el caso de un tratamiento destilativo habitual de las mezclas de producto no se eliminan o sólo se eliminan de manera incompleta.

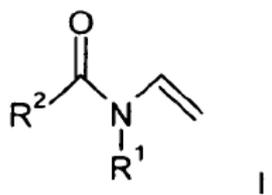
15 Estos subproductos fluorescentes disminuyen la calidad del producto. Por tanto se desea un procedimiento sencillo para eliminar de la mezcla de producto, de la manera más completa posible, estos subproductos fluorescentes.

Por consiguiente se encontró el procedimiento definido al principio.

En el caso del procedimiento según la invención se separan subproductos de mezclas de producto ricas en N-vinilamida (N-vinilamida en bruto) mediante extracción.

20 Sobre la N-vinilamida en bruto

En el caso de la N-vinilamida puede tratarse de N-vinilamidas cíclicas (vinil-lactamas) o de N-vinilamidas no cíclicas, por ejemplo aquéllas de fórmula



25 En la fórmula I R1 y R2 representan independientemente entre sí un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10, preferiblemente C1 a C4.

Como N-vinilamidas no cíclicas de fórmula I se mencionan en particular N-vinilformamida (R1 y R2 = H) y N-vinil-N-metilacetamida (VIMA, R1 y R2 = metilo).

30 Como vinil-lactamas se mencionan en particular N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilpirrolidona o sus derivados. En el caso de los derivados se trata en particular de vinil-lactamas, en las que uno o varios, preferiblemente uno o dos átomos de carbono del sistema de anillo están sustituidos por grupos alquilo C1 a C10, en particular se mencionan N-vinilmetilpirrolidona, N-vinildimetilpirrolidona o N-viniletilpirrolidona.

N-vinilamidas especialmente preferidas son vinil-lactamas, en particular N-vinilcaprolactama o N-vinilpirrolidona.

Una N-vinilamida muy especialmente preferida es N-vinilpirrolidona.

35 Según la invención se extrae una N-vinilamida en bruto. Por N-vinilamida en bruto se entiende una mezcla de producto rica en N-vinilamida. A este respecto puede tratarse de la mezcla de producto, que se produce como producto de la reacción química en el reactor, a continuación se toma como producto de salida del reactor y se suministra directamente a la extracción. En el caso de la N-vinilpirrolidona, ésta es preferiblemente la mezcla de producto que se obtiene con la reacción de 2-pirrolidona (gamma-butirolactama) con acetileno.

40 Sin embargo, también puede tratarse de N-vinilamida en bruto de otros procedimientos de producción, tal como se describen por ejemplo en la página 5 del documento WO 2006/109869. La N-vinilamida en bruto puede obtenerse

por ejemplo mediante la reacción de butirolactona con etanolamina, sustitución del grupo hidroxilo por un cloruro con cloruro de tionilo y posterior deshidratación o mediante la reacción de N-(2-hidroxietil)-2-pirrolidona con anhídrido acético y separación del ácido acético o mediante deshidratación en fase gaseosa de N-hidroxietil-2-pirrolidona.

5 En el caso de la N-vinilamida en bruto usada para la extracción también puede tratarse de una mezcla de producto, que ya se trató tras la reacción en el reactor, para eliminar sustancias de partida o subproductos.

En particular en el caso de la N-vinilamida en bruto se trata, por ejemplo la N-vinilpirrolidona en bruto, de una mezcla, que se obtuvo mediante la reacción de sustancias de partida, por ejemplo 2-pirrolidona, con acetileno y dado el caso un tratamiento posterior de las mezclas de productos obtenidas.

10 En general la mezcla usada para la extracción como N-vinilamida en bruto se compone de al menos el 50% en peso, de manera especialmente preferible al menos el 70% en peso y en particular al menos el 80% en peso de la N-vinilamida.

15 En el caso de la N-vinilpirrolidona se usa de manera especialmente preferible una N-vinilpirrolidona en bruto, que se obtuvo en primer lugar mediante la reacción de acetileno con 2-pirrolidona y de la que a continuación se separaron los componentes de alto punto de ebullición (por ejemplo oligómeros de la N-vinilpirrolidona) mediante una primera destilación (destilación en bruto). La mezcla destilada contiene N-vinilpirrolidona, en general en cantidades superiores al 70% en peso, de manera especialmente preferible superiores al 80% en peso, así como cantidades residuales de 2-pirrolidona (en general del 0 al 30% en peso, de manera especialmente preferible del 1 al 25% en peso) y subproductos con un punto de ebullición superior al de la 2-pirrolidona, en general en cantidades de desde el 0,5 hasta el 20% en peso, de manera especialmente preferible del 0,5 al 10% en peso, siendo todos los datos de peso anteriores con respecto a la mezcla. Esta mezcla se usa en una forma de realización especialmente preferida como N-vinilpirrolidona en bruto para la extracción posterior.

20 La N-vinilamida en bruto usada para la extracción, por ejemplo N-vinilpirrolidona en bruto, contiene en particular subproductos fluorescentes. En el caso de estos subproductos se trata posiblemente de compuestos aromáticos con un punto de ebullición de entre 150 y 320°C, en particular de 200 a 260°C (a presión normal).

25 Sobre el medio de extracción

En la extracción se usa un disolvente orgánico como medio de extracción.

30 Los subproductos que van a separarse deben ser lo más solubles posible en el disolvente. Al mismo tiempo, el disolvente no debe mezclarse o mezclarse muy poco con la mezcla que va a extraerse en las condiciones de extracción, de manera que se formen dos fases. El diagrama de fases del sistema binario de la mezcla que va a extraerse y medio de extracción debe presentar una laguna de miscibilidad en las condiciones de extracción.

35 En el caso de que la N-vinilamida en bruto no presente una laguna de miscibilidad con el medio de extracción, puede usarse en lugar de la N-vinilamida en bruto una mezcla, que presente una laguna de miscibilidad correspondiente. El componente de mezclado debe ser lo más miscible posible con la N-vinilamida en bruto, lo menos miscible posible con el medio de extracción y tras la extracción de la N-vinilamida en bruto fácil de separar. Como componente de mezclado se prefiere el agua. A este respecto también puede tratarse de agua, que contiene sales orgánicas o inorgánicas en forma disuelta.

En una forma de realización preferida de la invención la extracción tiene lugar con adición de agua. Entonces el medio de extracción se compone de agua y uno o varios disolventes orgánicos. El medio de extracción puede componerse por ejemplo del 1 al 70% en peso, en particular del 2 al 50% en peso de agua.

40 Como medio de extracción son adecuados por ejemplo disolventes aromáticos como benceno, tolueno o xileno (mezcla de isómeros). Sin embargo, a menudo no se desean los disolventes aromáticos. Además en el presente caso también es desventajoso que la N-vinilpirrolidona pase parcialmente a la fase orgánica y por tanto no tenga lugar la separación completa de la N-vinilpirrolidona.

45 Como disolventes orgánicos para el medio de extracción son adecuados en particular disolventes alifáticos o cicloalifáticos. Se prefieren especialmente disolventes alifáticos o cicloalifáticos líquidos a 21°C (1 bar) con un punto de ebullición superior a 80°C (a 1 bar). En particular se trata de disolventes totalmente apolares, es decir de compuestos, que sólo se componen de carbono e hidrógeno (hidrocarburos).

50 Los disolventes alifáticos o cicloalifáticos anteriores también pueden usarse naturalmente en mezcla con disolventes aromáticos. De manera especialmente preferible, el contenido en disolventes aromáticos en la cantidad total de todos los disolventes orgánicos usados en el medio de extracción es inferior al 50% en peso, en particular inferior al 30% en peso, de manera especialmente preferible inferior al 10% en peso, o inferior al 5% en peso. En una forma de

realización especialmente preferida los disolventes orgánicos usados como medio de extracción no contienen disolventes aromáticos.

5 Como disolventes alifáticos o cicloalifáticos adecuados se mencionan por ejemplo, metilciclopentano, ciclopentano, hexano, metilciclohexano, ciclohexano, heptano u octano. Como disolventes son adecuados en particular compuestos, que presentan una laguna de miscibilidad con la N-vinilamida que va a extraerse. También pueden usarse mezclas de diferentes disolventes como medio de extracción; se mencionan por ejemplo mezclas de ciclohexano y metilciclohexano en cualquier razón.

10 Como disolvente orgánico especialmente preferido se mencionan metilciclohexano, ciclohexano, metilciclopentano y ciclopentano y sus mezclas. Se prefieren muy especialmente mezclas de metilciclopentano y ciclopentano o mezclas de metilciclohexano y ciclohexano.

Se prefieren muy especialmente medios de extracción que contienen agua y los disolventes orgánicos especialmente preferidos anteriores o que se componen de éstos. En una forma de realización especial se usa un medio de extracción, que contiene metilciclohexano y agua o se compone de éstos, como medio de extracción de N-vinilpirrolidona en bruto.

15 Una mezcla de N-vinilpirrolidona en bruto y agua tiene una laguna de miscibilidad con metilciclohexano en condiciones de extracción adecuadas. Las lagunas de miscibilidad en sistemas ternarios pueden establecerse de manera habitual con la variación de la concentración y representarse en diagramas triangulares.

Sobre la realización de la extracción

20 En general, para la extracción a partir de las N-vinilamidas en bruto es adecuado un intervalo de temperatura de desde 20 hasta 100°C a presión normal (1 bar). La extracción también puede realizarse a presión elevada o subpresión. El medio de extracción puede usarse por ejemplo en una cantidad de desde 20 hasta 0,5 partes en peso, en particular en una cantidad de desde 10 hasta 1 parte en peso, con respecto a 1 parte en peso de N-vinilpirrolidona en bruto.

25 Las condiciones de extracción adecuadas se deducen en el caso del sistema ternario de N-vinilpirrolidona en bruto, agua y metilciclohexano dentro de un intervalo de temperatura de desde 20 hasta 100°C, de manera especialmente preferible de 30 a 80°C a 1 bar y un porcentaje en peso

del 10 al 50% en peso, de manera especialmente preferible del 20 al 40% en peso de N-vinilpirrolidona en bruto,

del 20 al 80% en peso, de manera especialmente preferible del 30 al 70% en peso de metilciclohexano y

del 2 al 50% en peso, de manera especialmente preferible del 10 al 30% en peso de agua.

30 De manera correspondiente, la extracción con el sistema ternario de N-vinilpirrolidona en bruto, agua y metilciclohexano se realiza preferiblemente manteniendo las condiciones de extracción anteriores.

La extracción puede realizarse de manera discontinua o de manera continua.

35 En el caso de extracción discontinua se usa en el caso sencillo un tanque de agitación para el mezclado de ambas fases (medio de extracción y fase que va a extraerse) y un separador, en el que ambas fases se separan según su densidad en una fase superior y una inferior (mezclador sedimentador). Después puede purificarse el disolvente, por ejemplo mediante destilación, y volver a suministrarse de nuevo al mezclador.

La extracción se realiza preferiblemente de manera continua. En particular, todo el procedimiento de producción, que comprende la reacción de las sustancias de partida en el reactor y el tratamiento posterior, se realiza de manera continua.

40 Para la realización de la extracción de manera continua son adecuados tanto mezcladores sedimentadores como se describieron anteriormente como cascadas de mezcladores sedimentadores; en una forma de realización preferida se usan en el caso de realización de manera continua columnas, por ejemplo columnas de extracción convencionales, como columnas con plataforma de pulverización, columnas con plataforma de ebullición, columnas de extracción compactas, columnas de pulsación o columnas rotativas. Los componentes de partida se suministran a través de denominados distribuidores. Los distribuidores son estructuras internas en la columna, que producen el mejor reparto posible de los componentes a través de la sección transversal de la columna. Preferiblemente se incorporan distribuidores adecuados de manera horizontal en las columnas.

45

La extracción de manera continua puede realizarse en una o varias columnas. Para el sistema ternario N-vinilpirrolidona en bruto/agua/metilciclohexano se tiene en cuenta por ejemplo una realización de la extracción en una columna de extracción y una columna de lavado posterior a continuación de la misma. En la columna de extracción se separan los subproductos no deseados con metilciclohexano de la mezcla de agua/N-vinilpirrolidona en bruto; en la columna de lavado se recupera la N-vinilpirrolidona, que (de manera no deseada) también ha pasado a la fase de metilciclohexano, otra vez con agua. La mezcla de agua/N-vinilpirrolidona separada en la columna de lavado puede volver a suministrarse a la columna de extracción.

En una forma de realización preferida la extracción de manera continua se realiza en una columna.

El suministro de la NVP en bruto, del medio de extracción y dado el caso del agua puede tener lugar en cualquier punto de la columna o de las columnas. La NVP en bruto, el medio de extracción y dado el caso el agua pueden suministrarse por separado o juntos, pueden suministrarse los tres componentes o dos de los tres componentes juntos en cualquier punto de las columnas.

Preferiblemente el medio de extracción (metilciclohexano) se suministra a través de un distribuidor en la parte inferior de la columna y el agua a través de un distribuidor en la parte superior de la columna, mientras que la N-vinilpirrolidona en bruto que va a extraerse se suministra en la parte media. Según la densidad de los componentes el medio de extracción metilciclohexano sube a la cabeza de la columna y se enriquece con los subproductos que van a extraerse de la N-vinilpirrolidona en bruto y también con N-vinilpirrolidona; en la parte superior de la columna se lava la N-vinilpirrolidona del metilciclohexano con agua, de modo que en la cabeza puede retirarse una mezcla de metilciclohexano y subproductos extraídos libre en su mayor parte de N-vinilpirrolidona. En el sumidero de la columna se retira una mezcla de N-vinilpirrolidona en bruto purificada y agua.

El perfil de temperatura que se ajusta a este respecto en la columna depende de las entalpías de mezclado de los componentes y de la distribución de los componentes en la columna. En el caso del sistema ternario N-vinilpirrolidona en bruto/agua/metilciclohexano la temperatura en la columna asciende preferiblemente a entre 10 y 90°C, en particular de 20 a 60°C y de manera especialmente preferible de 30 a 50°C.

El metilciclohexano puede purificarse posteriormente mediante destilación y volver a usarse.

También puede tratarse adicionalmente la mezcla de agua/ N-vinilpirrolidona en bruto.

La N-vinilamida en bruto purificada mediante la extracción, en particular la N-vinilpirrolidona en bruto apenas contiene subproductos fluorescentes. Tras la separación del agua el contenido es inferior a 0,5 partes en peso, en particular inferior a 0,1 partes en peso y de manera especialmente preferible inferior a 0,05 partes en peso o inferior a 0,01 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de N-vinilpirrolidona.

Ejemplos

Se produjo la N-vinilpirrolidona mediante la reacción de acetileno con 2-pirrolidona. Se separaron de la mezcla obtenida los componentes de alto punto de ebullición mediante destilación. Como producto de cabeza se obtiene una N-vinilpirrolidona, que aún contiene impurezas fluorescentes. Ésta se utilizó como N-vinilpirrolidona en bruto en los ensayos de extracción a continuación.

Se mezclaron con intensidad 200 mililitros de N-vinilpirrolidona en bruto (NVP en bruto), 200 mililitros de agua y 200 mililitros en cada caso de un disolvente de los expuestos en la tabla 1 como medio de extracción y se agitaron. Se obtuvo una fase acuosa y una orgánica. Se separaron las fases y se determinó la fluorescencia de la fase acuosa, que contenía la N-vinilpirrolidona (NVP extraída).

Se comparó la fluorescencia (F) determinada de la N-vinilpirrolidona en bruto con la fluorescencia de la fase acuosa obtenida:

$$F = F \text{ de NVP en bruto} / F \text{ de NVP extraída.}$$

Cuanto mayor es el valor de F, mejor es la separación conseguida de las impurezas fluorescentes. El valor de F se expone en la tabla 1.

Las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro de luminiscencia LS50-B de Perkin Elmer. La sustancia que debía investigarse se llenó en una cubeta de UV (d = 1,0 cm) y se determinó la longitud de onda a tres longitudes de onda de excitación diferentes, a la que tiene lugar la fluorescencia máxima. Se comparó la intensidad de estas fluorescencias máximas con la intensidad de las fluorescencias máximas de la NVP en bruto. Temperatura: 20°C. Longitudes de onda de excitación λ_{ex} = 320 nm, 340 nm y 360 nm. Anchura del intersticio de longitud de onda de

ES 2 400 329 T3

excitación/longitud de onda de emisión: 5 nm/5 nm

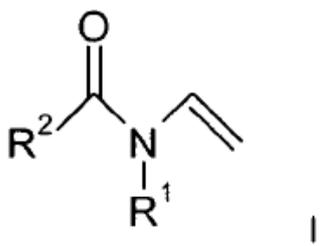
Tabla 1: Datos de fluorescencia

	Disolvente de extracción	Intensidad del máximo de emisión a $\lambda_{ex} = 320$ nm		Intensidad del máximo de emisión a $\lambda_{ex} = 340$ nm		Intensidad del máximo de emisión a $\lambda_{ex} = 360$ nm		Comentario
		absoluto	F	absoluto	F	absoluto	F	
1	ninguno	3470*	1	5208*	1	3558*	1	
2	benceno	246	14,1	341	15,3	168	21,2	Parte de la NVP permaneció en la fase orgánica
3	tolueno	211	16,4	278,2	18,7	133,6	26,6	Parte de la NVP permaneció en la fase orgánica
4	xileno (mezcla de isómeros)	269	12,9	258,8	20,1	123,5	28,8	Parte de la NVP permaneció en la fase orgánica
5	hexano	770	4,5	>1000	<5	>1000	<5	
6	heptano	749,2	4,6	587	8,9	622,2	5,7	
7	octano	753	4,6	553	9,4	566	6,3	
8	éter de petróleo	357	9,7	680	7,7	419	8,5	
9	metilciclopentano	722	4,8	392	13,3	351	10,1	
10	metilciclohexano	690	5,0	387	13,5	360	9,9	
11	ciclohexano	750	4,6	410	12,7	379	9,4	
12	dietil éter	714	4,9	950	5,5	>1000	<5	
13	terc-butilmetil éter	801	4,3	916	5,7	975	3,7	
* 1 parte en peso de NVP en bruto se diluyó con 20 partes en peso de agua para la medición de fluorescencia.								

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la separación de subproductos de mezclas de producto ricas en N-vinilamida (N-vinilamida en bruto), caracterizado porque se realiza una extracción de la N-vinilamida en bruto con un disolvente orgánico como medio de extracción.

5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en el caso de la N-vinilamida se trata de N-vinilamidas cíclicas (vinil-lactamas) o de N-vinilamidas no cíclicas de fórmula



en la que R1 y R2 representan independientemente entre sí un átomo de H o un grupo alquilo C1 a C10.

10 3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque en el caso de las N-vinilamidas no cíclicas de fórmula I se trata de N-vinilformamida (R1 y R2 = H) o N-vinil-N-metilacetamida (VIMA, R1 y R2 = metilo).

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque en el caso de las N-vinilamidas cíclicas se trata de N-vinilpiperidona, N-vinilcaprolactama o N-vinilpirrolidona o sus derivados, por ejemplo N-vinilmetilpirrolidona, N-vinildimetilpirrolidona o N-viniletilpirrolidona.

15 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque en el caso de la N-vinilamida se trata de N-vinilpirrolidona.

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la N-vinilamida en bruto se compone de al menos el 50% en peso de la N-vinilamida.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la N-vinilamida en bruto se obtuvo mediante la reacción de sustancias de partida con acetileno y dado el caso un tratamiento posterior.

20 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en el caso de la N-vinilamida en bruto se trata de N-vinilpirrolidona en bruto, que se obtuvo mediante la reacción de 2-pirrolidona (gamma-butirolactama) con acetileno y dado el caso un tratamiento posterior.

25 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque antes de la extracción se realiza una destilación para la separación de los componentes de alto punto de ebullición de la N-vinilamida en bruto (destilación en bruto).

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque se usa un disolvente alifático o cicloalifático.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la extracción tiene lugar con adición de agua.

30 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque la N-vinilpirrolidona en bruto se extrae con metilciclohexano con adición de agua.

13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la extracción se realiza en un intervalo de temperatura de desde 20 hasta 100°C.

35 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque la extracción se realiza de manera continua en una o varias columnas.

15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque la N-vinilpirrolidona en bruto se extrae con metilciclohexano con adición de agua de manera continua en una columna, suministrándose agua a través de un distribuidor en la parte superior de la columna, metilciclohexano a través de un distribuidor en la parte

inferior de la columna y la N-vinilpirrolidona en bruto en la parte media de la columna.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado porque se recogen en la cabeza de la columna una mezcla de metilciclohexano y subproductos separados y en la base de la columna una mezcla de N-vinilpirrolidona en bruto purificada y agua.

- 5 17. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque mediante la extracción se eliminan subproductos fluorescentes de la N-vinilamida en bruto hasta un contenido inferior a 0,05 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de N-vinilpirrolidona.