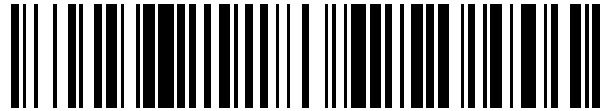


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 409 784**

51 Int. Cl.:

C07D 319/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2007 E 07803047 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.03.2013 EP 2125771**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de tetrametilglicolida**

30 Prioridad:

22.11.2006 DE 102006055427

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

27.06.2013

73 Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
KIRSCHENALLEE
64293 DARMSTADT, DE**

72 Inventor/es:

**VOGEL, BERND;
MAY, ALEXANDER y
SIEGERT, HERMANN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 409 784 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 tetrametilglicolida

5 La presente invención se refiere a procedimientos para la preparación de tetrametilglicolida, que comprende la reacción de ácido 2-hidroxiisobutírico.

10 Ésteres cíclicos se emplean desde hace tiempo, en particular, para la preparación de polímeros biodegradables, siendo la preparación de estos ésteres a partir de ácidos α -hidroxicarboxílicos estado conocido de la técnica desde hace tiempo. Por ejemplo, el documento de patente DE 26 78 26 describe un procedimiento para la preparación de una lactida, en el que ácido láctico se calienta lentamente hasta una temperatura de 200°C, y la lactida que resulta en ese caso se separa ventajosamente por destilación en vacío. En el caso de este procedimiento se forman, en particular, oligómeros y p-olímeros del ácido láctico. De manera correspondiente, el procedimiento está afectado por muchos inconvenientes. A ellos pertenecen, en particular, la escasa pureza de los productos obtenidos, así como el bajo rendimiento.

15 Además de ello, se conocen procedimientos para la preparación de ésteres cíclicos, en los que un poliéster, en particular polilactida, se despolimeriza bajo la formación de ésteres cíclicos. Procedimientos de este tipo son, por ejemplo, objeto del documento de patente DE-A-37 08 915, citándose en la parte de la introducción de este documento un estado adicional conocido de la técnica. Lo desventajoso de estos procedimientos es, en particular, el que primero se tengan que preparar y purificar polímeros. Por lo tanto, estos procedimientos son relativamente costosos en virtud de las sustancias de partida empleadas.

25 Además de ello, el documento WO 95/09142 describe procedimientos para la preparación de ésteres cíclicos, en los que primeramente se prepara una fase acuosa de un ácido α -hidroxicarboxílico. El ácido α -hidroxicarboxílico se elimina de la fase acuosa mediante una extracción con un disolvente orgánico. A continuación, la fase orgánica se mezcla con otro disolvente que presenta un punto de ebullición mayor que el agente de extracción. El agente de extracción se separa en una etapa adicional. A continuación, el ácido α -hidroxicarboxílico contenido en esta mezcla de reacción se hace reaccionar para formar el éster cíclico, manteniéndose la proporción de oligómeros y polímeros en un valor menor que 20% en peso. Después, el éster cíclico obtenido puede ser separado de productos secundarios mediante extracción o cristalización. Este procedimiento es muy complejo, ya que son necesarias muchas etapas con el fin de purificar a los productos obtenidos. Además de ello, el contenido en oligómeros y/o polímeros debe mantenerse bajo. Esto implica, sin embargo, que la concentración de precursor deba mantenerse relativamente baja. Por lo tanto, se han de separar cantidades muy elevadas de disolvente.

30 El documento J. Chem. Soc. 1962, 838-847 da a conocer un procedimiento para la preparación de tetrametilglicolida a partir de ácido 2-hidroxiisobutírico en un alambique, sin disolventes y a una temperatura de 190-220°C.

35 Además, el documento EP-A-0 834 511 describe la preparación y purificación de ésteres cíclicos. Los ésteres cíclicos se obtienen en este caso por despolimerización de polímeros o por ciclación de ácidos α -hidroxicarboxílicos en disolución. La etapa decisiva es la reacción del producto de reacción obtenido con orto-ésteres, con el fin de reducir el contenido en agua y ácido en el producto. Este procedimiento conduce a un producto bueno. No obstante, los orto-ésteres a emplear son relativamente costosos, de modo que puede mejorarse el procedimiento global.

40 A pesar de que los procedimientos descritos en los documentos previamente expuestos pueden emplearse ya para la preparación de ésteres cíclicos, existe una demanda permanente por continuar mejorando estos procedimientos, con el fin de reducir los costes de preparación y mejorar los rendimientos.

45 Teniendo en cuenta el estado conocido de la técnica, es ahora misión de la presente invención poner a disposición procedimientos para la preparación de ésteres cíclicos que puedan ser llevados a cabo de manera particularmente sencilla, económica y con un elevado rendimiento. Un problema particular consistía, en especial, en crear un procedimiento que pudiera emplearse de modo flexible para la preparación de diferentes productos, con el fin de garantizar así una elevada ocupación de las instalaciones de producción utilizadas.

50 Estas así como otras misiones no explícitamente mencionadas, pero que se pueden derivar o deducir sin más a partir de los contextos discutidos en esta memoria en la parte de introducción, se resuelven mediante un procedimiento con todas las características de la reivindicación 1. Variaciones convenientes de los procedimientos de acuerdo con la invención se protegen en las reivindicaciones subordinadas.

55 Objeto de la presente invención es, de manera correspondiente, un procedimiento para la preparación de tetrametilglicolida, caracterizado por que una composición, que comprende al menos 50% en peso de ácido 2-

hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida, se calienta hasta una temperatura de al menos 100°C, y la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 a 0,4 bar. El procedimiento puede llevarse a cabo de manera particularmente sencilla, económica y con un elevado rendimiento.

5 Al mismo tiempo, mediante los procedimientos de acuerdo con la invención se puede conseguir una serie de ventajas adicionales. A ellas pertenecen, entre otras, el hecho de que el procedimiento sea particularmente flexible. En este caso, el procedimiento se puede configurar de modo que junto a tetrametilglicolida puedan obtenerse otros productos, por ejemplo metacrilato de alquilo y/o ácido metacrílico. Además de ello, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una velocidad elevada, con bajo consumo de energía y con escasas pérdidas de rendimiento.

10 El compuesto tetrametilglicolida (3,3,6,6-tetrametil-1,4-dioxan-2,5-diona) es en sí conocido a partir del estado de la técnica y puede obtenerse mediante dimerización de ácido 2-hidroxiisobutírico tal como se describe, por ejemplo, en el documento EP-A-0 834 511.

15 De acuerdo con la invención tetrametilglicolida se obtiene mediante la reacción de una composición que comprende al menos 50% en peso de ácido 2-hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida. Preferiblemente, la composición comprende al menos 70% en peso y, de manera muy particularmente preferida, al menos 90% en peso de ácido 2-hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida. La expresión "ácido hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida" pone en claro que la composición comprende, junto al precursor y el producto, sólo porciones relativamente pequeñas de disolventes u otras sustancias. Sin embargo, los disolventes pueden estar contenidos en la mezcla de reacción. Disolventes con un bajo punto de ebullición pueden separarse en la parte superior en el caso de una reacción en un alambique. Estos disolventes pueden servir, en particular, para mantener baja la temperatura de adición de la mezcla de precursores. Esto puede ser especialmente conveniente en el caso de procedimientos continuos. Además, con ello la temperatura puede mantenerse baja al comienzo de la reacción, de manera que resultan porciones particularmente bajas de productos secundarios indeseados. Disolventes con elevados puntos de ebullición permanecen con frecuencia en el producto en el caso de una reacción en un alambique. Estos disolventes reducen con frecuencia la temperatura de solidificación, de modo que la corriente de producto puede ser retirada del alambique a temperaturas relativamente bajas.

30 A los disolventes adecuados pertenecen, por ejemplo, alcoholes, cetonas, aldehídos, ésteres, éteres, ácidos carboxílicos, hidrocarburos y mezclas de estos disolventes entre sí, así como con otros disolventes.

35 A los disolventes hidrocarbonados pertenecen hidrocarburos alifáticos, alicíclicos y aromáticos. A estos hidrocarburos pertenecen, entre otros, pentano, hexano, en particular n-hexano y 3-metilpentano, heptano, en particular n-heptano y 3-metilhexano, octano, ciclopentano, ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno.

40 Además de ello, a los disolventes adecuados pertenecen ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos. A éstos pertenecen, en particular, ácido acético, acetato de etilo, ácidos α -hidroxicarboxílicos, en particular ácido 2-hidroxiisobutírico y éster metílico del ácido 2-hidroxiisobutírico.

45 A las cetonas utilizables como disolventes pertenecen, por ejemplo, acetona, metil-etil-cetona, dietilcetona, metil-propil-cetona, metil-isopropil-cetona, metil-butil-cetona, metil-1-metil-propil-cetona, metil-2-metil-propil-cetona, etil-propil-cetona y otras cetonas, en cada caso con 2 o más átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 y, de manera particularmente preferida, 4 a 9 átomos de carbono.

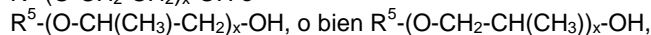
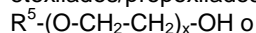
50 A los aldehídos utilizables como disolventes pertenecen, por ejemplo, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, valeraldehído, benzaldehído y otros aldehídos con en cada caso 2 o más átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 y, de manera particularmente preferida, 4 a 9 átomos de carbono.

A los éteres utilizables como disolvente pertenecen, entre otros, dietiléter, di-n-propiléter, diisopropiléter, di-n-butiléter, diisobutiléter y otros éteres, en cada caso con 2 o más átomos de carbono, preferiblemente 4 a 12 y, de manera particularmente preferida, 4 a 9 átomos de carbono.

55 De manera particularmente preferida, en calidad de disolventes pueden emplearse alcoholes. A los alcoholes preferidos pertenecen, entre otros, alcoholes con en cada caso al menos un átomo de carbono, preferiblemente 2 a 12 y de manera particularmente preferida 4 a 9 átomos de carbono. Los alcoholes pueden presentar una estructura lineal, ramificada o cíclica. Además de ello, los alcoholes pueden comprender grupos o sustituyentes aromáticos, por ejemplo átomos de halógeno. A los alcoholes preferidos pertenecen, en particular, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, 1-metilpropanol, 2-metil-propanol, terc.-butanol, n-pentanol, 1-metil-butanol, 2-metil-butanol, 3-metil-butanol, 2,2-dimetil-propanol, n-hexanol, 1-metil-pentanol, 2-metil-pentanol, 3-metil-pentanol, 4-metil-pentanol, 1,1-dimetil-butanol, 2,2-dimetil-butanol, 3,3-dimetil-butanol, 1,2-dimetil-butanol, n-heptanol, 1-metil-

hexanol, 2-metil-hexanol, 3-metil-hexanol, 4-metil-hexanol, 1,2-dimetil-pentanol, 1,3-dimetil-pentanol, 1,1-dimetil-pentanol, 1,1,2,2-tetrametil-propanol, alcohol bencílico, n-octanol, 2-etilhexanol, n-nonanol, 1-metil-octanol, 2-metil-octanol, n-decanol, n-undecanol, 1-metil-decanol, 2-metil-decanol, n-dodecanol, 2,4-dietil-octanol, ciclopentanol, ciclohexanol, 4-terc.-butil-ciclohexanol, cicloheptanol, ciclododecanol, 2-(dimetilamino)-etanol, 3-(dimetilamino)-propanol, 4-(dimetilamino)-butanol, 5-(dimetilamino)-pentanol, 6-(dimetilamino)-hexanol, 8-(dimetilamino)-octanol, 10-(dimetilamino)-decanol, 12-(dimetilamino)-dodecanol, 2-(dietilamino)-etanol, 3-(dietilamino)-propanol, 4-(dietilamino)-butanol, 5-(dietilamino)-pentanol, 6-(dietilamino)-hexanol, 8-(dietilamino)-octanol, 10-(dietilamino)-decanol, 12-(dietilamino)-dodecanol, 2-(di-(iso-propil)-amino)-etanol, 3-(di-(iso-propil)-amino)-propanol, 4-(di-(iso-propil)-amino)-butanol, 5-(di-(iso-propil)-amino)-pentanol, 6-(di-(iso-propil)-amino)-hexanol, 8-(di-(iso-propil)-amino)-octanol, 10-(di-(iso-propil)-amino)-decanol, 12-(di-(iso-propil)-amino)-dodecanol, 2-(dibutilamino)-etanol, 3-(dibutilamino)-propanol, 4-(dibutilamino)-butanol, 5-(dibutilamino)-pentanol, 6-(dibutilamino)-hexanol, 8-(dibutilamino)-octanol, 10-(dibutilamino)-decanol, 12-(dibutilamino)-dodecanol, 2-(dihexilamino)-etanol, 3-(dihexilamino)-propanol, 4-(dihexilamino)-butanol, 5-(dihexilamino)-pentanol, 6-(dihexilamino)-hexanol, 8-(dihexilamino)-octanol, 10-(dihexilamino)-decanol, 12-(dihexilamino)-dodecanol, 2-(metil-etil-amino)-etanol, 2-(metilpropil-amino)-etanol, 2-(metil-iso-propilamino)-etanol, 2-(metil-butil-amino)-etanol, 2-(metil-hexil-amino)-etanol, 2-(metil-octil-amino)-etanol, 2-(etil-propil-amino)-etanol, 2-(etil-iso-propilamino)-etanol, 2-(etil-butil-amino)-etanol, 2-(etil-hexil-amino)-etanol, 2-(etil-octil-amino)-etanol, 3-(metil-etil-amino)-propanol, 3-(metil-propil-amino)-propanol, 3-(metil-iso-propil-amino)-propanol, 3-(metil-butil-amino)-propanol, 3-(metil-hexil-amino)-propanol, 3-(metil-octil-amino)-propanol, 3-(etil-propilamino)-propanol, 3-(etil-iso-propil-amino)-propanol, 3-(etil-butil-amino)-propanol, 3-(etil-hexil-amino)-propanol, 3-(etil-octil-amino)-propanol, 4-(metil-etil-amino)-butanol, 4-(metil-propil-amino)-butanol, 4-(metil-iso-propil-amino)-butanol, 4-(metil-butil-amino)-butanol, 4-(metil-hexil-amino)-butanol, 4-(metil-octil-amino)-butanol, 4-(etil-propil-amino)-butanol, 4-(etil-iso-propil-amino)-butanol, 4-(etil-butil-amino)-butanol, 4-(etil-hexil-amino)-butanol, 4-(etil-octilamino)-butanol, 2-(N-piperidinil)-etanol, 3-(N-piperidinil)-propanol, 4-(N-piperidinil)-butanol, 5-(N-piperidinil)-pentanol, 6-(N-piperidinil)-hexanol, 8-(N-piperidinil)-octanol, 10-(N-piperidinil)-decanol, 12-(N-piperidinil)-dodecanol, 2-(N-pirrolidinil)-etanol, 3-(N-pirrolidinil)-propanol, 4-(N-pirrolidinil)-butanol, 5-(N-pirrolidinil)-pentil-, 6-(N-pirrolidinil)-hexanol, 8-(N-pirrolidinil)-octanol, 10-(N-pirrolidinil)-decanol, 12-(N-pirrolidinil)-dodecanol, 2-(N-morfolino)-etanol, 3-(N-morfolino)-propanol, 4-(N-morfolino)-butanol, 5-(N-morfolino)-pentanol, 6-(N-morfolino)-hexanol, 8-(N-morfolino)-octanol, 10-(N-morfolino)-decanol, 12-(N-morfolino)-dodecanol, 2-(N'-metil-N-piperazinil)-etanol, 3-(N'-metil-N-piperazinil)-propanol, 4-(N'-metil-N-piperazinil)-butanol, 5-(N'-metil-N-piperazinil)-pentanol, 6-(N'-metil-N-piperazinil)-hexanol, 8-(N'-metil-N-piperazinil)-octanol, 10-(N'-metil-N-piperazinil)-decanol, 12-(N'-metil-N-piperazinil)-dodecanol, 2-(N'-etil-N-piperazinil)-etanol, 3-(N'-etil-N-piperazinil)-propanol, 4-(N'-etil-N-piperazinil)-butanol, 5-(N'-etil-N-piperazinil)-pentanol, 6-(N'-etil-N-piperazinil)-hexanol, 8-(N'-etil-N-piperazinil)-octanol, 10-(N'-etil-N-piperazinil)-decanol, 12-(N'-etil-N-piperazinil)-dodecanol, 2-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-etanol, 3-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-propanol, 4-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-butanol, 5-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-pentanol, 6-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-hexanol, 8-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-octanol, 10-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-decanol, 12-(N'-iso-propil-N-piperazinil)-dodecanol, 3-oxa-butanol, 3-oxa-pentanol, 2,2-dimetil-4-oxa-pentanol, 3,6-dioxa-heptanol, 3,6-dioxa-octanol, 3,6,9-trioxa-decanol, 3,6,9-trioxa-undecanol, 4-oxa-pentanol, 4-oxa-hexanol, 4-oxa-heptanol, 4,8-dioxa-nonanol, 4,8-dioxa-decanol, 4,8-dioxa-undecanol, 5-oxa-hexanol o 5,10-dioxa-undecanol.

Además, en calidad de disolventes pueden emplearse alcoholes etoxilados y/o propoxilados, así como alcoholes etoxilados/propoxilados mixtos, en particular

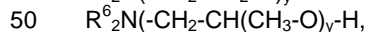
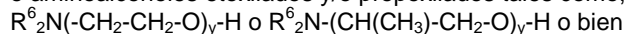


en donde

R^5 representa alquilo C_1 a C_{20} y

x representa un número entero entre 10 y 20,

o aminoalcoholes etoxilados y/o propoxilados tales como, por ejemplo,



en donde y representa un número entero entre 1 y 4. R^6 representa un grupo alquilo con 1-6 átomos de carbono, pudiendo formar el nitrógeno con los sustituyentes R^6 también un anillo de cinco a siete miembros. El anillo puede estar sustituido eventualmente, además, mediante uno o varios grupos alquilo de cadena corta tales como, por ejemplo, metilo, etilo o propilo.

De acuerdo con la invención, la composición con contenido en ácido 2-hidroxiisobutírico se calienta hasta una temperatura de al menos 100°C, preferiblemente de al menos 150°C y, de manera particularmente preferida, de al menos 170°C. El límite superior de temperatura resulta, en particular, a partir del punto de ebullición de la composición, en el caso de que la reacción se lleve a cabo en fase líquida.

La reacción tiene lugar preferiblemente en fase líquida, pudiendo añadirse un catalizador, en particular un catalizador de carácter ácido. En este caso, pueden utilizarse tanto catalizadores homogéneos como también

heterogéneos. Catalizadores particularmente adecuados son, en particular, ácidos inorgánicos, por ejemplo ácido sulfúrico o ácido clorhídrico, así como ácidos orgánicos, por ejemplo ácidos sulfónicos, en particular ácido p-toluenosulfónico, así como intercambiadores de cationes de carácter ácido. Conforme a un aspecto particularmente preferido, la reacción tiene lugar de forma autocatalítica.

5 La reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 a 0,4 bar.

La reacción puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua, siendo preferidos procedimientos continuos. Conforme a un aspecto particular de la presente invención, la preparación de tetrametilglicolida puede tener lugar en un alambique. Instalaciones de destilación adecuadas para ello son generalmente conocidas y se emplean con frecuencia para la separación. El uso de un alambique para llevar a cabo la reacción de acuerdo con la invención posibilita, en particular, que el agua resultante pueda ser separada de la mezcla de reacción mediante destilación. Este modo de influir sobre el equilibrio de la reacción es particularmente económico. No obstante, el agua resultante puede ser separada asimismo mediante otros procedimientos.

10 El alambique puede fabricarse de cualquier material adecuado para ello. A ellos pertenecen, entre otros, acero fino, así como materiales inertes.

La duración de la reacción de acuerdo con la invención depende de la temperatura de reacción, pudiendo encontrarse este parámetro dentro de amplios intervalos. Preferiblemente, el tiempo de la reacción se encuentra en el intervalo de 5 minutos a 50 horas, de manera particularmente preferida 30 minutos a 30 horas y de manera muy particularmente preferida 1 hora a 10 horas.

20 En el caso de procedimientos continuos, el tiempo de permanencia asciende preferiblemente a 5 minutos hasta 50 horas, de manera particularmente preferida a 30 minutos hasta 30 horas y de manera muy particularmente preferida a 1 hora hasta 10 horas.

La tetrametilglicolida preparada puede emplearse para algunas aplicaciones de manera directa, sin etapas de purificación adicionales. Además de ello, la tetrametilglicolida puede purificarse adicionalmente mediante destilación o procedimientos cromatográficos. A ellos pertenecen, en particular, procedimientos del estado conocido de la técnica tal como se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-0 834 511.

Además de ello, la tetrametilglicolida preparada puede separarse de la mezcla de reacción también mediante extracción, siendo en sí conocidos agentes de extracción adecuados. Estos agentes deberían presentar una escasa miscibilidad con los materiales de partida, debiendo transformarse, sin embargo, una elevada proporción del producto en el agente de extracción.

Conforme a un aspecto particular, el procedimiento de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo en combinación con un procedimiento para la preparación de metacrilatos de alquilo. Por lo tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención puede servir de manera muy flexible para la preparación de varios productos de interés comercial, pudiendo alcanzarse con ello una elevada ocupación de las instalaciones.

Un procedimiento particularmente preferido puede comprender, por ejemplo, las siguientes etapas:

- A) formación de acetocianhidrina mediante reacción de acetona con ácido cianhídrico;
- 45 B) hidrólisis de la acetocianhidrina con formación de amida del ácido 2-hidroxiisobutírico;
- C) alcoholisis de la amida del ácido 2-hidroxiisobutírico, obteniéndose un éster de ácido 2-hidroxiisobutírico;
- D) transesterificación del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico o bien de los ésteres del ácido 2-hidroxiisobutírico con ácido metacrílico, formándose al menos un metacrilato de alquilo y ácido 2-hidroxiisobutírico;
- 50 E) deshidratación del ácido 2-hidroxiisobutírico, formándose ácido metacrílico.

La preparación de acuerdo con la invención de tetrametilglicolida tiene lugar en este caso a partir de una parte del ácido 2-hidroxiisobutírico obtenido en la etapa D). La proporción de tetrametilglicolida y la proporción de metacrilato de alquilo puede controlarse, por ejemplo, a través de la temperatura de la reacción y la presión, así como del contenido en agua de la reacción. Cuanto más elevado sea el contenido en agua durante la transesterificación, tanto más alcohol puede liberarse durante la transesterificación, de modo que una parte del ácido 2-hidroxiisobutírico se transforma, mediante hidrólisis, en ácido 2-hidroxiisobutírico, a partir del cual se puede formar subsiguientemente tetrametilglicolida. Además de ello, la proporción de ácido 2-hidroxiisobutírico puede controlarse a través de la temperatura. La cantidad de tetrametilglicolida que se forma a partir del ácido 2-hidroxiisobutírico preparado en la etapa D) puede controlarse, en particular, a través de la temperatura así como del tiempo de permanencia.

En una primera etapa se hace reaccionar acetona con ácido cianhídrico para formar la correspondiente

acetocianhidrina. Esta reacción tiene lugar, por lo general, utilizando una pequeña cantidad de álcali o de una amina en calidad de catalizador.

5 En otra etapa, la acetocianhidrina, así obtenida, se hace reaccionar con agua para formar amida del ácido 2-hidroxiisobutírico.

10 Típicamente, esta reacción se lleva a cabo en presencia de un catalizador. Adecuados para ello son, en particular, catalizadores de óxido de manganeso tal como se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A-0945429, EP-A-0561614 así como EP-A-0545697. En este caso, el óxido de manganeso puede emplearse en forma de dióxido de manganeso el cual se obtiene mediante tratamiento de sulfato de manganeso con permanganato de potasio bajo condiciones ácidas (véase, *Biochem. J.*, 50, pág. 43 (1951) y *J. Chem. Soc.*, pág. 2189, 1953) o mediante oxidación electrolítica de sulfato de manganeso en disolución acuosa. En general, el catalizador se emplea con frecuencia en forma de polvo o granulado con un tamaño de grano adecuado. Además de ello, el catalizador puede aplicarse sobre un soporte. En este caso, pueden emplearse, en particular, también los denominados reactores de suspensión o reactores de lecho fijo, los cuales se describen, entre otros, en el documento EP-A-956 898.

15 Además de ello, la reacción de hidrólisis puede ser catalizada mediante enzimas. A las enzimas adecuadas pertenecen, entre otros, nitrilo hidratatasas. Esta reacción se describe a modo de ejemplo en "Screening, Characterization and Application of Cyanide-resistant Nitrile Hydratases" *Eng. Life. Sci.* 2004, 4, N° 6.

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

25 El agua, la cual es necesaria para la hidrólisis de la acetocianhidrina, puede emplearse con frecuencia como disolvente. Preferiblemente, la relación molar de agua a cianhidrina asciende al menos a 1, de manera particularmente preferida, la relación molar de agua a cianhidrina se encuentra en el intervalo de 0,5:1-25:1 y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 1:1-10:1.

30 El agua empleada para la hidrólisis puede presentar un elevado grado de pureza. No obstante, esta propiedad no es obligatoria. Así, junto a agua fresca puede emplearse también agua industrial o agua del proceso, la cual comprende cantidades más o menos elevadas de impurezas. De manera correspondiente, para la hidrólisis puede utilizarse también agua reciclada.

35 Además de ello, en la mezcla de reacción para la hidrólisis de la cianhidrina pueden estar presentes otros componentes. A ellos pertenecen, entre otros, aldehídos y cetonas, en particular acetona la cual se empleó para la preparación de la acetocianhidrina. Esto se describe, por ejemplo, en el documento US 4018829-A. La pureza de los aldehídos y/o cetonas añadidos no es particularmente crítica en general. De manera correspondiente, estas sustancias pueden contener impurezas, en particular alcoholes, por ejemplo metanol, agua y/o éster metílico del ácido 2-hidroxiisobutírico (HIBSM – siglas en alemán). La cantidad de compuestos de carbonilo, en particular acetona y/o acetaldehído, puede emplearse dentro de amplios intervalos en la mezcla de reacción. Preferiblemente, el compuesto de carbonilo se emplea en una cantidad en el intervalo de 0,1-6 mol, preferiblemente 0,1-2 mol por cada mol de cianhidrina.

40 La temperatura a la que tiene lugar la reacción de hidrólisis puede oscilar, por lo general, en el intervalo de 10-150°C, preferiblemente en el intervalo de 20-100°C y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 30-80°C.

La reacción puede llevarse a cabo, por ejemplo, en un reactor de lecho fijo o en un reactor de suspensión.

50 La mezcla de reacción, así obtenida, comprende, por lo general, junto a la amida del ácido 2-hidroxiisobutírico deseada, otros componentes, en particular acetocianhidrina que no ha reaccionado, así como acetona y/o acetaldehído eventualmente empleado. De manera correspondiente, la mezcla de reacción se puede purificar, pudiendo disociarse la acetocianhidrina que no ha reaccionado en acetona y ácido cianhídrico y pudiendo emplear a éstos de nuevo para la preparación de la cianhidrina. Lo mismo se cumple para la acetona y/o acetaldehído separado.

Además, la mezcla de reacción purificada y que comprende amida de hidroxácido puede purificarse de otros componentes mediante columnas de intercambio de iones.

60 Para ello, pueden emplearse, en particular, intercambiadores de cationes e intercambiadores de aniones. Intercambiadores de iones adecuados para ello son en sí conocidos. Por ejemplo, intercambiadores de cationes adecuados pueden obtenerse mediante sulfonación de copolímeros de estireno y divinilbenceno. Intercambiadores

de aniones de carácter básico comprenden grupos amonio cuaternarios que están unidos de forma covalente a copolímeros de estireno y divinilbenceno.

5 Las etapas para la preparación de amidas del ácido α -hidroxicarboxílico se describen con más detalle, entre otros, en el documento EP-A-0686623.

10 En la siguiente etapa C), la amida de ácido 2-hidroxiisobutírico así obtenida, se puede hacer reaccionar para formar éster alquílico del ácido 2-hidroxicarboxílico. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante el uso de formiatos de alquilo. Particularmente adecuado es formiato de metilo o una mezcla de metanol y monóxido de carbono, describiéndose esta reacción, a modo de ejemplo, en el documento EP-A-0407811.

15 Preferiblemente, la reacción de la amida del ácido 2-hidroxiisobutírico tiene lugar mediante alcoholisis con un alcohol que comprende preferiblemente 1-10 átomos de carbono, de manera particularmente preferida 1 a 5 átomos de carbono. Alcoholes preferidos son, entre otros, metanol, etanol, propanol, butanol, en particular n-butanol y 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol, heptanol, 2-etilhexanol, octanol, nonanol y decanol. De manera particularmente preferida, en calidad de alcohol se emplea metanol y/o etanol, siendo muy particularmente preferido el metanol. La reacción de amidas de ácido carboxílico con alcoholes con el fin de obtener ésteres de ácidos carboxílicos es generalmente conocida.

20 Esta reacción puede acelerarse, por ejemplo, mediante catalizadores de carácter básico. Éstos comprenden catalizadores homogéneos, así como catalizadores heterogéneos.

25 A los catalizadores homogéneos pertenecen alcoholatos de metales alcalinos y compuestos organometálicos de titanio, estaño y aluminio. Preferiblemente, se emplea un alcoholato de titanio o alcoholato de estaño tal como, por ejemplo, tetraisopropil-óxido de titanio o tetrabutíil-óxido de estaño. A los catalizadores heterogéneos pertenecen, entre otros, óxido de magnesio, óxido de calcio así como intercambiadores de iones de carácter básico tal como se describieron previamente.

30 La relación molar de amida de ácido 2-hidroxiisobutírico a alcohol, por ejemplo metanol, no es en sí crítica, encontrándose ésta preferiblemente en el intervalo de 2:1-1:20.

35 La temperatura de reacción puede variar asimismo dentro de amplios intervalos, aumentando por lo general la velocidad de la reacción con la temperatura creciente. El límite superior de temperatura resulta, por lo general, del punto de ebullición del alcohol empleado. Preferiblemente, la temperatura de reacción se encuentra en el intervalo de 40-300°C, de manera particularmente preferida 160-240°C. La reacción puede llevarse a cabo, en función de la temperatura de reacción, a depresión o sobrepresión. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo en un intervalo de presiones de 0,5-35 bar, de manera particularmente preferida de 5 a 30 bar.

40 Habitualmente, el amoniaco resultante se deriva del sistema de reacción, llevándose a cabo la reacción con frecuencia en el punto de ebullición.

45 El amoniaco liberado durante la alcoholisis puede aportarse de manera sencilla al proceso general. Por ejemplo, el amoniaco puede hacerse reaccionar con metanol para formar ácido cianhídrico. Esto se expone, por ejemplo, en el documento EP-A-0941984. Además de ello, el ácido cianhídrico puede obtenerse a partir de amoniaco y metano conforme al procedimiento BMA o de Andrussov, estando descritos estos procedimientos en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 5ª edición en CD-ROM, clave "Inorganic Cyano Compounds".

50 En una siguiente etapa D), el éster del ácido 2-hidroxiisobutírico se hace reaccionar con ácido metacrílico (ácido 2-metilpropenoico), obteniéndose metacrilato de alquilo así como ácido 2-hidroxiisobutírico.

55 Conforme al aspecto adicional de la presente invención, ésteres del ácido 2-hidroxiisobutírico se pueden hacer reaccionar con ácido metacrílico. Los ésteres del ácido 2-hidroxiisobutírico empleados para ello son en sí conocidos, comprendiendo el radical alcohol del éster preferiblemente 1 a 20 átomos de carbono, en particular 1 a 10 átomos de carbono, y de manera particularmente preferida 1 a 5 átomos de carbono. Radicales alcohol preferidos se derivan, en particular, de metanol, etanol, propanol, butanol, en particular n-butanol y 2-metil-1-propanol, pentanol, hexanol y 2-etilhexanol, siendo particularmente preferidos metanol y etanol.

60 Ésteres del ácido 2-hidroxiisobutírico empleados de manera preferida son éster metílico del ácido α -hidroxisobutírico y éster etílico ácido α -hidroxisobutírico.

La mezcla de reacción puede comprender, junto a los reaccionantes, otros componentes tales como, por ejemplo, disolventes, catalizadores, inhibidores de la polimerización y agua.

La reacción del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico con ácido metacrílico puede catalizarse mediante al menos un ácido o al menos una base. En este caso, pueden utilizarse tanto catalizadores homogéneos como también heterogéneos. Catalizadores de carácter ácido preferidos ya se expusieron precedentemente, siendo particularmente adecuados, en especial, resinas intercambiadoras de cationes tales como polímeros de estireno y divinilbenceno con contenido en grupos ácido sulfónico.

A las resinas intercambiadoras de cationes particularmente adecuadas pertenecen, en especial, polímeros de estireno y divinilbenceno con contenido en grupos ácido sulfónico. Resinas intercambiadoras de cationes particularmente adecuadas pueden obtenerse en el comercio de Rohm & Haas bajo la denominación comercial Amberlyst® y de Lanxess bajo la denominación comercial Lewatit®.

La concentración de catalizador se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1 a 30% en peso, de manera particularmente preferida 5 a 15% en peso, referido a la suma del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico empleado y del ácido metacrílico empleado.

A los inhibidores de la polimerización empleables de manera preferida pertenecen, entre otros, fenotiazina, butilo terciario catecol, hidroquinona monometiléter, hidroquinona, 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidinoxilo (TEMPOL) o sus mezclas; pudiendo mejorarse en parte la actividad de estos inhibidores mediante el empleo de oxígeno. Los inhibidores de la polimerización pueden emplearse en una concentración en el intervalo de 0,001 a 2,0% en peso, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,01 a 0,2% en peso, referido a la suma del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico empleado y del ácido metacrílico empleado.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a temperaturas en el intervalo de 50°C a 200°C, de manera particularmente preferida de 70°C a 130°C, en particular de 80°C a 120°C, y de manera muy particularmente preferida de 90°C hasta 110°C.

La reacción puede llevarse a cabo a depresión o sobrepresión, en función de la temperatura de reacción. Preferiblemente, esta reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,02-5 bar, en particular de 0,2 a 3 bar, y de manera particularmente preferida de 0,3 a 0,5 bar.

La relación molar de ácido metacrílico al éster del ácido 2-hidroxiisobutírico se encuentra preferiblemente en el intervalo de 4:1-1:4, en particular de 3:1 a 1:3, y de manera particularmente preferida en el intervalo de 2:1-1:2.

Preferiblemente, la selectividad asciende al menos al 90%, de manera particularmente preferida al 98%. La selectividad se define como la relación de la suma a base de las cantidades de sustancia formadas en metacrilatos de alquilo y ácido 2-hidroxiisobutírico, referida a la suma de las cantidades de sustancia que han reaccionado en éster de ácido 2-hidroxiisobutírico y ácido metacrílico.

Conforme a un aspecto particular de la presente invención, la transesterificación puede tener lugar en presencia de agua. Preferiblemente, el contenido en agua se encuentra en el intervalo de 0,1-50% en peso, de manera particularmente preferida de 0,5-20% en peso, y de manera muy particularmente preferida de 1-10% en peso, referida al peso del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico empleado.

Mediante la adición de pequeñas cantidades de agua puede aumentarse de manera sorprendente la selectividad de la reacción. A pesar de la adición de agua, la formación de metanol puede mantenerse en tal caso de manera sorprendentemente baja. En el caso de una concentración de agua de 10 a 15% en peso, referido al peso del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico empleado, se forman preferiblemente menos de 5% en peso de metanol a una temperatura de reacción de 120°C y una duración de la reacción o bien tiempo de permanencia de 5 a 180 min.

La transesterificación puede llevarse a cabo de forma discontinua o continua, siendo preferidos procedimientos continuos.

La duración de la reacción de la transesterificación depende de las masas molares empleadas así como de la temperatura de reacción, pudiendo encontrarse estos parámetros dentro de amplios intervalos. Preferiblemente, el tiempo de reacción de la transesterificación del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico con ácido metacrílico se encuentra en el intervalo de 30 segundos a 15 horas, de manera particularmente preferida de 5 minutos a 5 horas, y de manera muy particularmente preferida de 15 minutos a 3 horas.

En el caso de procedimientos continuos, el tiempo de permanencia asciende preferiblemente a 30 segundos hasta 15 horas, de manera particularmente preferida a 5 minutos hasta 5 horas, y de manera muy particularmente preferida a 15 minutos hasta 3 horas.

En la preparación de metacrilato de metilo a partir del éster metílico del ácido α -hidroxiisobutírico, la temperatura asciende preferiblemente a 60 hasta 130°C, de manera particularmente preferida a 80 hasta 120°C y de manera muy particularmente preferida a 90 hasta 110°C. La presión se encuentra preferiblemente en el intervalo de 50 a 1000 mbar, de manera particularmente preferida de 300 a 800 mbar. La relación molar de ácido metacrílico a éster metílico del ácido α -hidroxiisobutírico se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2:1-1:2, en particular de 1,5:1-1:1,5.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la transesterificación puede tener lugar en un alambique. En este caso, el catalizador puede añadirse en cualquier zona del alambique. Por ejemplo, el catalizador puede habilitarse en la zona del fondo o en la zona de la columna. En este caso, los precursores deberían ponerse en contacto, sin embargo, con el catalizador. Además de ello, el catalizador puede habilitarse en una zona separada del alambique, estando unida esta zona con las otras zonas del alambique, por ejemplo del fondo y/o de la columna. Se prefiere esta disposición separada de la zona del catalizador.

Mediante esta ejecución preferida se consigue, sorprendentemente, aumentar la selectividad de la reacción. A este respecto, ha de atenderse que la presión de la reacción puede ser ajustada independientemente de la presión dentro de las columnas de destilación. Con ello, la temperatura de ebullición puede mantenerse baja, sin que aumente de manera correspondiente el tiempo de reacción o bien el tiempo de permanencia. Además de ello, la temperatura de la reacción puede variar a lo largo de un amplio intervalo. Con ello, se puede acortar el tiempo de reacción. Además de ello, el volumen de catalizador puede elegirse de forma arbitraria, sin que hubiera de tenerse en cuenta la geometría de la columna. Además, por ejemplo, puede añadirse otro reaccionante. Todas estas medidas pueden cooperar en el aumento de la selectividad y de la productividad, alcanzándose efectos sinérgicos sorprendentes.

En este caso, éster metílico del ácido 2-hidroxiisobutírico es aportado al alambique. Además de ello, en el alambique se introduce ácido metacrílico. Las condiciones de destilación se ejecutan preferiblemente de manera que del alambique se derive precisamente un producto mediante destilación, permaneciendo el segundo producto en el fondo y separándose de éste de forma continua. En el caso de utilizar alcoholes con un número menor de átomos de carbono, en particular etanol o metanol, preferiblemente el metacrilato de alquilo se separa de la mezcla de reacción por destilación. Los precursores se introducen cíclicamente a través de la zona del catalizador. Con ello, se forma de manera continua metacrilato de alquilo así como ácido 2-hidroxiisobutírico.

En la Fig. 1 se representa esquemáticamente una forma de realización preferida de un alambique. Los precursores pueden introducirse a través de una tubería (1) común o por separado a través de dos tuberías (1) y (2) en la columna de destilación (3). Preferiblemente, la adición de los precursores tiene lugar a través de tuberías separadas. En tal caso, los precursores pueden aportarse a la columna en la misma etapa o en una posición arbitraria.

La temperatura de los reaccionantes puede ajustarse en tal caso a través de un intercambiador de calor en la alimentación, no estando representados en la Figura 1 los grupos necesarios para ello. En una variante preferida, los precursores se dosifican por separado en la columna, teniendo lugar la aportación dosificada de los componentes de menor punto de ebullición por debajo de la posición para la alimentación del compuesto de mayor punto de ebullición. Preferiblemente, en este caso, se añade en forma de vapor el componente de menor punto de ebullición.

Para la presente invención puede utilizarse cualquier columna de destilación (3) de múltiples etapas, que posea dos o más etapas de separación. Como número de etapas de separación se designa en la presente invención el número de platos en una columna de platos o el número de las etapas de separación teóricas en el caso de una columna de empaquetamiento o de una columna con cuerpos de relleno.

Ejemplos de una columna de destilación de múltiples etapas con platos contienen aquellos tales como platos de campana, platos de tamiz, platos de túnel, platos de válvula, platos ranurados, platos de tamiz-ranurados, platos de tamiz-campana, platos de toberas, platos centrífugos, para una columna de destilación de múltiples etapas con cuerpos de relleno aquellos tales como anillos de Raschig, anillos de Lessing, anillos de Pall, sillas de Berl, sillas Intalox, y para una columna de destilación de múltiples etapas con empaquetamientos tales como del tipo Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz) y empaquetamientos con bolsas de catalizador, por ejemplo Kata-Pak.

Asimismo se puede utilizar una columna de destilación con combinaciones a base de zonas de platos, a base de zonas de cuerpos de relleno o a base de zonas de empaquetamientos.

La columna (3) puede estar equipada con estructuras internas. La columna presenta preferiblemente un condensador (12) para la condensación del vapor y un evaporador del fondo (18).

Preferiblemente, el sistema de aparatos de destilación presenta al menos una zona, en lo que sigue denominada reactor, en la que al menos está previsto un catalizador. Este reactor puede encontrarse dentro de la columna de destilación. Sin embargo, preferiblemente este reactor está dispuesto por fuera de la columna (3) en una zona separada, estando explicada con mayor detalle en la Figura 1 una de estas formas de realización preferidas.

5 Con el fin de llevar a cabo la reacción de transesterificación en un reactor (8) separado, dentro de la columna puede ser recogida, a través de un colector, una parte de la fase líquida que fluye hacia fuera y puede ser conducida fuera de la columna en forma de una corriente parcial (4). La posición del colector viene determinada por el perfil de concentraciones en la columna de los distintos componentes. En este caso, el perfil de concentraciones puede ser regulado a través de la temperatura y/o el reflujo. El colector se dispone preferiblemente de manera que la corriente de los dos reaccionantes extraída de la columna contiene de manera particularmente preferida a los dos reaccionantes en una concentración lo suficientemente elevada y, de manera muy particularmente preferida, en una relación molar ácido : éster = 1,5:1 a 1:1,5. Además de ello, varios colectores pueden estar previstos en diferentes lugares de la columna de destilación, pudiendo ajustarse las relaciones molares mediante la cantidad de reaccionantes extraídos.

20 A la corriente extraída de la columna puede añadirse 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 puede ser extraída a través de una tubería aportada desde el exterior (no representada en la Figura 1) o a partir de un separador de fases (13). La presión de la corriente (5) enriquecida con agua puede aumentarse a continuación a través de un medio para el aumento de la presión (6), por ejemplo una bomba.

25 Mediante un aumento de la presión puede reducirse o bien impedirse la formación de vapor en el reactor, por ejemplo un reactor de lecho fijo. Con ello, puede alcanzarse un flujo uniforme del reactor y una humectación de las partículas de catalizador. La corriente puede ser conducida a través de un intercambiador de calor (7) y se puede ajustar la temperatura de la reacción. En tal caso, la corriente puede ser calentada o enfriada en cada caso en función de la demanda. A través de la temperatura de reacción puede ajustarse, además, la relación de productos éster a ácido.

30 En el reactor de lecho fijo (8) tiene lugar una reacción de transesterificación en el catalizador. En tal caso, el reactor puede ser recorrido de forma descendente o ascendente. La corriente de salida del reactor (9) que contiene en una determinada proporción los productos y los precursores que no han reaccionado, dependiendo de la proporción de los componentes en la corriente de salida del reactor, del tiempo de permanencia, de la masa de catalizador, de la temperatura de reacción y de la relación de los precursores 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 sea ventajosa en la introducción en la columna de destilación. Preferiblemente, se ajusta la temperatura que corresponda a la temperatura en la columna de destilación en el punto de la introducción de la corriente.

40 La posición en donde es devuelta a la columna la corriente que abandona el reactor puede encontrarse, en tal caso, por encima o por debajo de la posición para la retirada de la alimentación al reactor, pero preferiblemente por encima. Antes del retorno a la columna, la corriente puede ser aliviada de presión a través de una válvula (11), ajustándose preferiblemente el mismo nivel de presión que en la columna. Preferiblemente, la columna de destilación presenta en este caso una presión más baja. Esta ejecución ofrece la ventaja de que pueden reducirse los puntos de ebullición de los componentes a separar, con lo que la destilación puede llevarse a cabo a un nivel de temperaturas más bajo, con ello con ahorro de energía y de forma térmicamente protegida.

50 En la columna de destilación (3) tiene lugar entonces la separación de la mezcla de productos. El compuesto de bajo punto de ebullición, preferiblemente el éster formado en la transesterificación, se separa por la parte superior. Preferiblemente, la columna de destilación se hace funcionar de modo que el agua añadida delante del reactor de lecho fijo es asimismo separada como producto de cabeza. La corriente en forma de vapor, retirada en la parte superior, se condensa en un condensador (12) y, a continuación, se separa en un decantador (13) en la fase acuosa y la fase con contenido en éster producto. La fase acuosa puede ser expulsada a través de la tubería (15) para el tratamiento o puede ser devuelta de nuevo a la reacción por completo o en parte a través de la tubería (17). La corriente procedente de la fase con contenido en éster puede ser conducida a través de la tubería (14), en parte como retorno (16) sobre la columna o puede ser expulsada en parte del alambique. El compuesto de alto punto de ebullición, preferiblemente el ácido formado en la transesterificación cruzada, es expulsado de la columna (19) en forma de corriente del fondo.

60 En la Figura 2 se representa otra forma de realización de un alambique reactivo particular, asemejándose esencialmente esta forma de realización a la forma de realización previamente expuesta, de manera que seguidamente se detallarán únicamente las diferencias, utilizándose los mismos símbolos de referencia para partes

iguales y siendo válida de manera correspondiente la descripción anterior.

El alambique reactivo representado en la Figura 2 presenta una segunda columna de destilación (21) que está unida a través de la tubería (20) con la tubería (19) previamente descrita o con el fondo de la columna de destilación (3). En función del tiempo de permanencia en el fondo de la columna de destilación (3), la composición extraída puede contener cantidades mayores o menores de ácido 2-hidroxiisobutírico. En el fondo de la columna de destilación (21) equipada con un evaporador del fondo (22), el ácido 2-hidroxiisobutírico puede ser transformado en tetrametilglicolida y puede ser extraído de la instalación a través de la tubería (23). En la columna de destilación (21) puede extraerse agua de la composición, condensarse con un condensador (24) y extraerse del alambique.

En el caso de que el ácido 2-hidroxiisobutírico contenido en el fondo de la columna de destilación (3) haya sido transferido en una cantidad elevada en tetrametilglicolida, esta instalación posibilita asimismo una purificación de la tetrametilglicolida obtenida. En este caso, la tetrametilglicolida puede ser retirada por la parte superior. La corriente retirada del fondo comprende una elevada proporción de ácido 2-hidroxiisobutírico en relación con la corriente de adición.

El ácido 2-hidroxiisobutírico obtenido de la reacción puede deshidratarse, de manera conocida, en otra etapa E). En general, el ácido α -hidroxiisobutírico se calienta en presencia de al menos una sal metálica, por ejemplo de sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos, hasta temperaturas en el intervalo de 160-300°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 200 a 240°C, obteniéndose, por lo general, el ácido metacrílico así como agua. A las sales de metales adecuadas pertenecen, entre otros, 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 dihidrógeno-fosfato de sodio.

La deshidratación del ácido α -hidroxicarboxílico puede llevarse a cabo preferiblemente a una presión en el intervalo de 0,05 bar a 2,5 bar, de manera particularmente preferida en el intervalo de 0,1 bar a 1 bar.

La deshidratación de ácidos α -hidroxicarboxílicos se describe, por ejemplo, en el documento DE-A-176 82 53.

El ácido metacrílico, así obtenido, puede emplearse de nuevo para la preparación de metacrilatos de alquilo. Además de ello, el ácido metacrílico es un producto comercial. Sorprendentemente, de manera correspondiente, el procedimiento para la preparación de metacrilatos de alquilo puede servir asimismo para preparar ácido metacrílico, pudiendo regularse fácilmente la relación de productos de (met)acrilatos de alquilo a ácido metacrílico mediante la concentración de agua en la transesterificación del éster alquílico del ácido α -hidroxicarboxílico y/o mediante la temperatura de la reacción.

Seguidamente se ha de explicar con mayor detalle la presente invención con ayuda de Ejemplos.

Ejemplo 1

En un alambique con columna y condensador se añadieron 1,2 kg (11,54 mol) de ácido 2-hidroxiisobutírico (HIBS – siglas en alemán) puro. La presión se ajustó a 400 mbar y la temperatura de reacción se ajustó a aprox. 180°C, estando indicadas las temperaturas del fondo en la Tabla 1. Mediante destilación se separó continuamente agua de la mezcla de reacción. La temperatura en la parte superior del alambique ascendió a aprox. 76°C. De acuerdo con los intervalos de tiempo expuestos en la Tabla 1 se tomaron muestras del fondo y se analizaron mediante cromatografía de gases.

Tabla 1

Tiempo [min]	Temperatura del fondo [°C]	Tetrametilglicolida [% en peso]	HIBS [% en peso]
79	178	40,19	58,07
139	180	56,04	42,95
199	184	74,48	23,72
259	185	80,84	18,25
334	188	95,20	2,63
414	187	95,45	2,70
504	188	97,60	0,23
594	182	98,19	0,24
604	182	98,27	0,23

Sorprendentemente, pudo demostrarse que en el caso de utilizar ácido 2-hidroxiisobutírico como precursor se forma esencialmente tetrametilglicolida pura en forma de un éster cíclico.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la preparación de tetrametilglicolida, caracterizado por que una composición, que comprende al menos 50% en peso de ácido 2-hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida, se calienta hasta una temperatura de al menos 100°C, y la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 0,1 a 0,4 bar.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que la composición comprende al menos 70% en peso de ácido 2-hidroxiisobutírico y/o tetrametilglicolida.
- 10 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo en un alambique.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado por que el agua resultante se separa por destilación de la mezcla de reacción.
- 15 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar a una temperatura de al menos 150°C.
- 20 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se lleva a cabo de forma continua.
- 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar de forma autocatalítica.
- 25 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la tetrametilglicolida obtenida se purifica mediante una etapa de destilación.
- 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la tetrametilglicolida obtenida se purifica mediante extracción.
- 30 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el procedimiento se lleva a cabo en combinación con un procedimiento para la preparación de metacrilatos de alquilo.
- 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado por que el procedimiento comprende las siguientes etapas
- 35 A) formación de acetocianhidrina mediante reacción de acetona con ácido cianhídrico;
 B) hidrólisis de la acetocianhidrina con formación de amida del ácido 2-hidroxiisobutírico;
 C) alcoholisis de la amida del ácido 2-hidroxiisobutírico, obteniéndose un éster de ácido 2-hidroxiisobutírico;
 D) transesterificación del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico o bien de los ésteres del ácido 2-hidroxiisobutírico con ácido metacrílico, formándose al menos un metacrilato de alquilo y ácido 2-hidroxiisobutírico;
- 40 E) deshidratación del ácido 2-hidroxiisobutírico, formándose ácido metacrílico.
- 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado por que la transesterificación del éster alquílico del ácido α -hidroxicarboxílico con ácido metacrílico se cataliza mediante un ácido.
- 45 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado por que el ácido es un intercambiador de iones.
- 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado por que la transesterificación se lleva a cabo en un alambique.
- 50 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 11 a 14 precedentes, caracterizado por que la transesterificación del éster del ácido α -hidroxisobutírico con ácido metacrílico se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 100 mbar a 3 bar.
- 55 16.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 11 a 15 precedentes, caracterizado por que la transesterificación del éster del ácido α -hidroxisobutírico con ácido metacrílico se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 70 a 130°C.
- 17.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 11 a 16 precedentes, caracterizado por que la transesterificación del éster del ácido 2-hidroxiisobutírico con ácido metacrílico se lleva a cabo presencia de agua.
- 60 18.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 10 a 17 precedentes, caracterizado por que se prepara metacrilato de metilo.

Figura 1

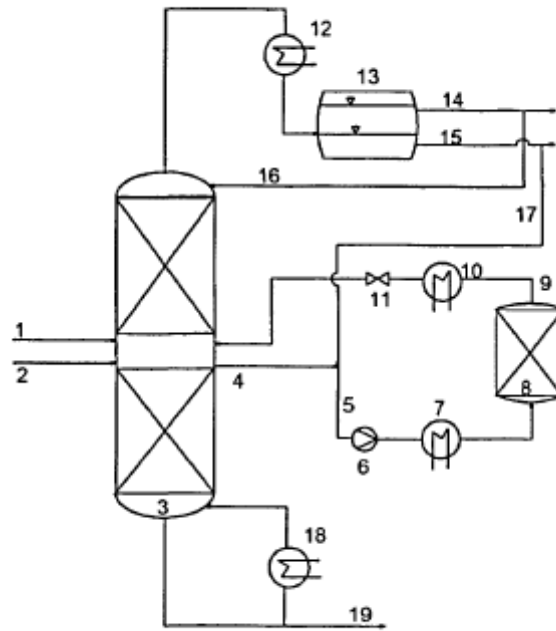


Figura 2

