

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 256**

51 Int. Cl.:

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.05.2008 PCT/EP2008/055669**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09003746**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.05.2008 E 08759458 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2162420**

54 Título: **Procedimiento para la obtención de metacrilato de alilo**

30 Prioridad:

05.07.2007 DE 102007031468

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

06.03.2017

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)

KIRSCHENALLEE

64293 DARMSTADT, DE

72 Inventor/es:

SCHMITT, BARDO;
PROTZMANN, GUIDO;
SCHÜTZ, THORBEN;
TRAUTHWEIN, HARALD;
MARTIN, REINHOLD;
KNEBEL, JOACHIM;
SANDER, INGO;
GOTTMANN, KLAUS;
KEHR, THOMAS;
BATHEN, DIETER y
MAUL, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 604 256 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 obtención de metacrilato de alilo

La presente invención se refiere a procedimientos para la obtención de metacrilato de alilo.

5 El metacrilato de alilo sirve, entre otras cosas, como intermedio para la obtención de metacrilatos que contienen grupos sililo. Por consiguiente, son conocidos múltiples métodos para obtener este compuesto. A estos pertenecen en especial procedimientos en los que se hace reaccionar alcohol alílico con metacrilatos, a modo de ejemplo metacrilato de metilo o metacrilato de etilo. Para la mejora del rendimiento y de la selectividad de la reacción se pueden emplear diferentes catalizadores.

10 A modo de ejemplo, se pueden emplear ácidos o bases para catalizar la transesterificación. Tales reacciones se presentan, a modo de ejemplo, en los documentos CN 1410412 o DE 34 23 441. Sin embargo, en el caso de empleo de estos catalizadores se debe contar con reacciones secundarias, como por ejemplo la adición de Michael, que reduce tanto la pureza del metacrilato de alilo deseado, como también el rendimiento.

15 Según el documento JP 11222461, la transesterificación de metacrilato de metilo con alcohol alílico se puede catalizar mediante alcoholatos de titanio. No obstante, en especial se emplean inhibidores de polimerización nitrogenados que, no obstante, son indeseables en el metacrilato de alilo.

El documento JP-01-258642 describe la reacción de metacrilato de metilo con alcohol alílico en presencia de catalizadores de titanio. En este caso se emplean inhibidores de polimerización nitrogenados.

20 El documento DE 28 05 702 describe además la obtención de ésteres de ácidos carboxílicos insaturados. Para la catálisis de las reacciones descritas se pueden emplear en especial compuestos que contienen circonio y/o calcio. A los catalizadores especialmente apropiados pertenece en especial acetilacetato de circonio. No obstante, la obtención de metacrilato de alilo no se describe explícitamente. Las reacciones conducen a rendimientos elevados, de aproximadamente un 98 %, referido al alcohol empleado. No obstante, de ello resulta que el producto contiene cantidades considerables de productos secundarios.

25 La obtención de metacrilatos que contienen grupos sililo a partir de alcohol alílico requiere una pureza de eductos muy elevada, ya que las impurezas, por ejemplo alcohol alílico y agua, pueden desactivar el catalizador de Pt empleado para la síntesis de metacrilato de silano. Los componentes secundarios nitrogenados interfieren del mismo modo. Por lo tanto, el metacrilato de alilo, que se distribuye comercialmente como educto con estos fines, debe contener a lo sumo 200 ppm de alcohol alílico, siendo deseable un contenido en alcohol alílico lo más reducido posible. Para cumplir estos requisitos, los productos obtenidos según el estado de la técnica se deben purificar de manera complicada.

30

Considerando el estado de la técnica, la tarea de la presente invención era ahora poner a disposición un procedimiento para la obtención de metacrilato de alilo, en el que se obtuviera el producto con una pureza muy elevada. El metacrilato de alilo obtenido debía contener cantidades apenas muy reducidas de alcohol alílico y/o agua.

35 Otra tarea de la invención consistía en crear un procedimiento en el que se pudiera obtener metacrilato de alilo de manera muy selectiva.

Además, era tarea de la presente invención poner a disposición procedimientos para la obtención de metacrilato de alilo, que se pudieran llevar a cabo de manera sencilla y económica. En este caso, el producto se debía obtener en rendimientos lo más elevados posible y, considerado en suma, bajo consumo de energía reducido.

40 Además, la reacción se debía poder llevar a cabo en especial sin inhibidores de polimerización nitrogenados.

Éstas, como otras tareas no citadas explícitamente, pero que se pueden derivar o deducir sin más del contexto aquí discutido de manera introductoria, se solucionan mediante procedimientos con todas las características de la reivindicación 1. En las reivindicaciones dependientes, referidas a la reivindicación 1, se protegen modificaciones convenientes del procedimiento según la invención.

45 Por consiguiente, es objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de metacrilato de alilo, que comprende la reacción de alcohol alílico con un éster de ácido metacrílico, catalizándose la reacción por acetilacetato de circonio.

De este modo, de modo imprevisible se consigue poner a disposición un procedimiento para la obtención de metacrilato de alilo, en el que se obtiene el producto con una pureza muy elevada. Sorprendentemente, el

producto obtenido contiene cantidades apenas muy reducidas de alcohol alílico y/o agua.

Por lo demás, el procedimiento según la invención posibilita una obtención de metacrilato de alilo especialmente selectiva.

5 Además, el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo de manera sencilla y económica, pudiéndose obtener el producto en rendimientos elevados y, considerado en suma, bajo consumo de energía reducido. Además, la reacción se puede llevar a cabo en especial sin inhibidores de polimerización nitrogenados.

Según la invención se obtiene metacrilato de alilo. El metacrilato de alilo (2-metilpropenato de propenilo) es conocido desde hace tiempo, y posee el número CAS 96-05-9.

10 Para la obtención de metacrilato de alilo, según la invención se emplea alcohol alílico (2-propen-1-ol), que se encuentra disponible comercialmente por la firma Lyondell. El número CAS del alcohol alílico es 107-18-6.

15 Según la presente invención se hace reaccionar alcohol alílico con un éster de ácido metacrílico. Se forman metacrilatos especialmente apropiados en especial a partir de alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono. A éstos pertenecen en especial metanol, etanol, n-propanol, i-propanol, n-butanol y terc-butanol. De modo especialmente preferente se emplea en especial metacrilato de etilo o metacrilato de metilo, siendo muy especialmente preferente metacrilato de metilo.

20 La proporción ponderal de alcohol alílico respecto a éster de ácido metacrílico se sitúa preferentemente en el intervalo de 1 : 1,5 a 1 : 10, de modo especialmente preferente 1 : 2,5 a 1 : 5, y de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 1 : 3 a 1 : 4. Un exceso de éster demasiado reducido puede reducir la velocidad de reacción, un exceso demasiado elevado no es razonable desde el punto de vista económico, ya que reduce el volumen de caldera útil.

25 Según la invención, para la catálisis de la presente invención se emplea acetilacetato de circonio. El número CAS del acetilacetato de circonio es 17501-44-9. La obtención de acetilacetato de circonio a partir de acetilacetona (pentano-2,4-diona) y compuestos de circonio se describe, a modo de ejemplo, en Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4ª edición, tomo VI/2, 1963, páginas 53-55 y 58 a 61, así como en A.E. Martell, M. Calvin, "Die Chemie der Metallchelateverbindungen" (1958). Ventajosamente se pueden emplear 0,2 a 5 mmol, de modo especialmente preferente 0,5 a 2 mmol de acetilacetato de circonio por mol de alcohol alílico. La obtención del catalizador se puede efectuar también in situ, añadiéndose las sustancias de partida antes o durante la transesterificación de la mezcla de reacción.

30 La reacción se puede llevar a cabo en sobrepresión o vacío. Según una variación especialmente conveniente de la presente invención, la transesterificación se puede llevar a cabo a una presión en el intervalo de 200 a 2000 mbar, de modo especialmente preferente en el intervalo de 500 a 1300 mbar.

35 La temperatura de reacción se puede situar igualmente en un amplio intervalo, en especial dependiendo de la presión. Según una forma preferente de ejecución de la presente invención, la reacción se efectúa preferentemente a una temperatura en el intervalo de 80°C a 120°C, de modo especialmente preferente 95 a 115°C.

40 Sorprendentemente se pueden obtener ventajas especiales si la temperatura a la que se efectúa la reacción se aumenta en el transcurso de la reacción. Según esta variación preferente del procedimiento según la invención, la temperatura al comienzo de la reacción, en especial hasta una conversión de un 80 %, preferentemente hasta una conversión de un 70 %, referida al peso de alcohol alílico empleado, se puede situar preferentemente en el intervalo de 90°C a 100°C, y hacia el final de la reacción, en especial tras una conversión de un 80 %, preferentemente tras una conversión de un 90 %, referida al peso de alcohol alílico empleado, se puede situar en el intervalo de 105°C a 115°C.

45 La transesterificación se puede llevar a cabo tanto de manera continua, como también por cargas. También es posible no disponer una parte de metacrilato empleado para la transesterificación ya antes del comienzo de la reacción, sino añadir con dosificación el mismo solo durante la reacción. El procedimiento según la invención se puede llevar a cabo en substancia, es decir, sin empleo de un disolvente adicional. En caso deseado, también se puede emplear un disolvente inerte. A estos pertenecen, entre otros, bencina, benceno, tolueno, n-hexano, ciclohexano y metilisobutilcetona (MIBK), metiletilcetona (MEK).

50 En una variante especialmente conveniente del procedimiento según la invención se mezclan todos los componentes, como por ejemplo el alcohol alílico, el metacrilato, así como el catalizador, tras lo cual se calienta esta mezcla de reacción hasta ebullición. En este caso se separa en primer lugar agua, que puede estar contenida en el alcohol, por vía azeotrópica con el éster de ácido metacrílico. A continuación, el alcohol que se libera se puede

eliminar de la mezcla de reacción por destilación, a modo de ejemplo metanol o etanol, en caso dado por vía azeotrópica con metacrilato de metilo o metacrilato de etilo.

Según una variación especial de la presente reacción, la fracción de agua en el metacrilato de alilo asciende preferentemente a un 0,1 % como máximo, de modo especialmente preferente un 0,02 % en peso como máximo, referido al peso de la composición.

Los tiempos de reacción son dependientes, entre otras cosas, de los parámetros seleccionados, como por ejemplo presión y temperatura. No obstante, éstos se sitúan en general en el intervalo de 1 a 24 horas, preferentemente de 3 a 12 horas, y de modo muy especialmente preferente 6 a 9 horas. En procedimientos continuos, los tiempos de residencia se sitúan en general en el intervalo de 0,5 a 24 horas, preferentemente de 1 a 12 horas, y de modo muy especialmente preferente 2 a 3 horas. El especialista puede extraer de los ejemplos adjuntos otras referencias respecto a los tiempos de reacción.

La reacción puede tener lugar preferentemente bajo agitación, pudiéndose situar la velocidad de agitación de modo especialmente preferente en el intervalo de 50 a 2000 rpm, de modo muy especialmente preferente en el intervalo de 100 a 500 rpm.

El valor de pH se puede situar en un amplio intervalo. La reacción se puede llevar a cabo convenientemente a un valor de pH en el intervalo de 5 a 9, preferentemente 6 a 8.

Para impedir una polimerización de metacrilatos no deseada, en la reacción se pueden emplear inhibidores de polimerización. Éstos compuestos, como por ejemplo hidroquinonas, éteres de hidroquinona, como monometiléter de hidroquinona o di-terc-butilbrenzocatequina, fenotiazina, p-fenilendiamina, azul de metileno, o fenoles con impedimento estérico, son ampliamente conocidos en el mundo técnico. Estos compuestos se pueden emplear por separado o en forma de mezclas, y generalmente se encuentran disponibles en el comercio. La acción de los estabilizadores consiste casi siempre en que actúan como capturadores de radicales para los radicales libres que se presentan en la polimerización. Para más detalles se remite a la literatura técnica común, en especial a Römpp-Lexikon Chemie; editor: J. Falbe, M. Regitz; Stuttgart, New York; 10ª edición (1996); palabra clave "antioxidantes", y a las citas bibliográficas indicadas en este punto.

Entre otros, son especialmente convenientes inhibidores de polimerización que no contienen nitrógeno. Preferentemente se emplean fenoles como inhibidor de polimerización. Se pueden obtener ventajas especialmente sorprendentes con el empleo de mezclas que comprenden hidroquinona y monometiléter de hidroquinona. Respecto al peso de la mezcla de reacción total, la fracción de inhibidores aislados o como mezcla puede ascender en general a un 0,01 - 0,5 % (wt/wt). En este caso es conveniente cargar no solo el depósito de reacción, sino también la columna, y en caso dado las áreas de condensador, con inhibidores que se pueden dosificar, a modo de ejemplo, en el reflujo de la columna.

Por lo demás, para la inhibición se puede emplear oxígeno. En este caso se puede emplear el mismo, por ejemplo, en forma de aire, dosificándose las cantidades ventajosamente de modo que el contenido en la fase gaseosa sobre la mezcla de reacción permanezca por debajo del límite de explosión. En este caso son especialmente preferentes cantidades de aire en el intervalo de 0,05 a 0,5 l por hora y mol de alcohol alílico. En el caso de procedimientos discontinuos, esta cantidad se puede referir a la cantidad de alcohol alílico empleada originalmente. En procedimientos continuos, esta cantidad se puede referir a la cantidad de alcohol alílico alimentada. Del mismo modo se pueden emplear mezclas de gas inerte-oxígeno, por ejemplo nitrógeno-oxígeno, argón-oxígeno, o bien dióxido de carbono-oxígeno.

Según un acondicionamiento especial de la presente invención se puede emplear para la inhibición una combinación de oxígeno con al menos un fenol, preferentemente hidroquinona y/o monometiléter de hidroquinona.

Correspondientemente a una forma conveniente de ejecución de la presente invención, el alcohol liberado a partir del metacrilato empleado, a modo de ejemplo metanol y/o etanol, se puede separar mediante destilación. En este caso se puede separar ventajosamente, a modo de ejemplo, una mezcla que contiene metacrilato de metilo y metanol. De modo sorprendente se puede devolver ventajosamente una parte de la mezcla separada a la siguiente carga. Según esta variación, la fracción de mezcla separada realimentable se puede obtener al final de la reacción, en especial tras una conversión de un 80 %, preferentemente tras una conversión de un 90 % del alcohol alílico empleado. A modo de ejemplo, la fracción de mezcla devuelta al comienzo de la siguiente carga se puede situar en el intervalo de un 40 a un 60 %, referido a la pesada total de metacrilato a transesterificar.

En el caso de procedimientos discontinuos, el educto excedente, en especial el éster no transformado de ácido metacrílico, se puede separar mediante destilación hacia el final de la reacción. También se puede emplear el mismo de nuevo en la siguiente carga sin purificación adicional. El destilado rico en metanol o etanol obtenido al comienzo de la reacción se puede reciclar igualmente, a modo de ejemplo mediante incorporación en una instalación para la

obtención de éster de metacrilato a transesterificar accionada en combinación.

Una instalación apropiada para la realización de la presente transesterificación puede comprender, a modo de ejemplo, un reactor de caldera de agitación con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador. Tales instalaciones son conocidas en sí, y se describen, a modo de ejemplo, en Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, tomo 10, página 647. El tamaño de la instalación es dependiente de la cantidad de metacrilato de alilo a obtener, pudiéndose llevar a cabo el presente procedimiento tanto a escala de laboratorio, como también a escala industrial. Según un aspecto especial, el reactor de caldera de agitación puede presentar correspondientemente un volumen de caldera en el intervalo de 1 m³ a 20 m³, preferentemente 3 m³ a 10 m³. El mecanismo agitador de la caldera del reactor puede estar configurado en especial en forma de un agitador de ancla, rotor, agitador de pala o inter-MIG.

La tarea de la columna de destilación es asegurar que se descargue un azeótropo rico en metanol, o bien etanol, para minimizar las pérdidas de ésteres educto descargados concomitantemente de manera forzosa.

La columna de destilación puede poseer una, dos o más etapas de separación. Se denomina número de etapas teóricas el número de platos en una columna de platos, o el número de etapas de separación teóricas en el caso de una columna de empaquetadura, o una columna con cuerpos de relleno. Los ejemplos de una columna de destilación de varias etapas con platos comprenden aquellas como platos de burbujas, platos perforados, platos de paso, platos de válvulas, platos ranurados, platos perforados-ranurados, platos perforados-de burbujas, platos de toberas, platos centrífugos, para una columna de destilación de varias etapas con cuerpos de relleno aquellos como anillos Raschig, anillos Lessing, anillos Pall, sillas de montar Berl, sillas de montar Intalox, y para una columna de destilación de varias etapas con empaquetaduras como aquellas de tipo Mellapak (Sulzer), Rombopak (Kühni), Montz-Pak (Montz). A modo de ejemplo en el caso de empleo de metacrilato de metilo, mediante la adaptación de la proporción de reflujo dependiente de la conversión se consigue ajustar una fracción de metanol en el destilado que se sitúa por encima de un 60 % sobre amplios intervalos de conversión.

A los condensadores apropiados, que pueden estar contenidos en la instalación para la puesta en práctica de la presente transesterificación, pertenecen, entre otros, cambiadores de calor de placas y de haz de tubos.

Una vez concluida la reacción, el metacrilato de alilo obtenido cumple ya frecuentemente los requisitos elevados expuestos con anterioridad, de modo que en muchos casos no es necesaria una purificación adicional. Para el aumento de calidad adicional, y en especial para la separación de catalizador, la mezcla obtenida se puede purificar mediante procedimientos conocidos. Debido a la tendencia a la polimerización de los monómeros, se recomiendan procedimientos de destilación en los que la carga térmica de la sustancia a destilar se ha minimizado. Son convenientemente apropiados dispositivos en los que el monómero se evapora continuamente a partir de una capa fina, como evaporadores moleculares por gravedad y evaporadores con un sistema de limpieza rotatorio. También se pueden emplear evaporadores de vía corta. Tales dispositivos son conocidos (Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry (6ª edición), Verlag Wiley-VCH, Weinheim 2003, tomo 36, página 505). A modo de ejemplo, se puede llevar a cabo una destilación en la que se puede emplear un evaporador continuo con sistema de limpieza rotatorio y columna superpuesta. Esta destilación se puede llevar a cabo, a modo de ejemplo, a una presión en el intervalo de 40 a 60 mbar, y a una temperatura de evaporador de 110°C a 130°C.

Sorprendentemente, mediante las medidas según la invención se consigue poner a disposición un procedimiento en el que se puede obtener metacrilato de alilo, que contiene menos de un 0,04 %, de modo especialmente preferente menos de un 0,02 %, y de modo muy especialmente preferente menos de un 0,01 % de alcohol alílico, referido al peso de la composición.

A continuación se debe explicar la presente invención por medio de ejemplos y ejemplos comparativos, sin que se deba efectuar de este modo una limitación.

Ejemplo comparativo 1

En un reactor de caldera de agitación de 7 m³ con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador, se reúnen 850 kg de alcohol alílico, 4800 kg de metacrilato de metilo (MMA), 0,68 kg de fenotiazina, así como 0,22 kg de N-N'-difetil-p-fenilendiamina como inhibidores, y como catalizador 34 kg de titanato de laurilo, y se agita bajo introducción de aire. Se calienta a 95°C de temperatura de cola, accionándose la columna primeramente bajo reflujo completo. Tan pronto la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C se extrae la mezcla de metanol-MMA bajo una proporción de reflujo de 1 : 1. En el intervalo de 8 h se adapta la proporción de reflujo a hasta 4,5 : 1 de la formación de metanol descendente. La reacción ha concluido a una temperatura de cola de 115°C, y se extrae MMA excedente en vacío, reduciéndose la presión paulatinamente hasta 5 Torr. Se suprime el vacío cuando ya no se separa por destilación MMA. El contenido de la caldera está constituido por 1780 kg de metacrilato de alilo, que contiene aún 4000 ppm de alcohol alílico y 1700 ppm de metacrilato de metilo (determinado por cromatografía de gases).

Ejemplo comparativo 2

En un reactor de caldera de agitación de 7m³ con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador, se reúnen 1160 kg de alcohol alílico, 4800 kg de metacrilato de metilo (MMA), 1,79 kg de hidroquinona, así como 0,34 kg de monometiléter de hidroquinona como inhibidores, y como catalizador 34 kg de titanato de laurilo, y se agita bajo introducción de aire. Se calienta a 95°C de temperatura de cola, accionándose la columna primeramente bajo reflujo completo. Tan pronto la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C se extrae la mezcla de metanol-MMA bajo una proporción de reflujo de 1 : 1. En el intervalo de 8 h se adapta la proporción de reflujo a hasta 4,5 : 1 de la formación de metanol descendente. La reacción ha concluido a una temperatura de cola de 115°C, y se extrae MMA excedente en vacío, reduciéndose la presión paulatinamente hasta 5 Torr. Se suprime el vacío cuando ya no se separa por destilación MMA. El contenido de la caldera está constituido por 2500 kg de metacrilato de alilo, que contiene aún 1200 ppm de alcohol alílico y 7400 ppm de metacrilato de metilo (determinado por cromatografía de gases).

Ejemplo 1

En un reactor de caldera de agitación de 7m³ con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador, se reúnen 1275 kg de alcohol alílico, 4800 kg de metacrilato de metilo (MMA), 1,8 kg de hidroquinona, así como 0,34 kg de monometiléter de hidroquinona como inhibidores, y como catalizador 7,7 kg de acetilacetato de circonio, y se agita bajo introducción de aire. Se calienta a 95°C de temperatura de cola, accionándose la columna primeramente bajo reflujo completo. Tan pronto la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C se extrae la mezcla de metanol-MMA bajo una proporción de reflujo de 1 : 1. En el intervalo de 8 h se adapta la proporción de reflujo a hasta 4,5 : 1 de la formación de metanol descendente. La reacción ha concluido a una temperatura de cola de 115°C, y se extrae MMA excedente en vacío, reduciéndose la presión paulatinamente hasta 5 Torr. Se suprime el vacío cuando ya no se separa por destilación MMA. El contenido de la caldera está constituido por 2500 kg de metacrilato de alilo, que contiene aún 30 ppm de alcohol alílico y 4280 ppm de metacrilato de metilo (determinado por cromatografía de gases).

Ejemplo 2

En un reactor de caldera de agitación de 7m³ con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador, se reúnen 1326 kg de alcohol alílico, 4800 kg de metacrilato de metilo (MMA), 1,8 kg de hidroquinona, así como 0,34 kg de monometiléter de hidroquinona como inhibidores, y como catalizador 7,7 kg de acetilacetato de circonio, y se agita bajo introducción de aire. Se calienta a 95°C de temperatura de cola, accionándose la columna primeramente bajo reflujo completo. Tan pronto la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C se extrae la mezcla de metanol-MMA bajo una proporción de reflujo de 1 : 1. En el intervalo de 8 h se adapta la proporción de reflujo a hasta 4,5 : 1 de la formación de metanol descendente. La reacción ha concluido a una temperatura de cola de 115°C, y se extrae MMA excedente en vacío, reduciéndose la presión paulatinamente hasta 5 Torr. Se suprime el vacío cuando ya no se separa por destilación MMA. El contenido de la caldera está constituido por 2740 kg de metacrilato de alilo, que contiene aún 10 ppm de alcohol alílico y 4120 ppm de metacrilato de metilo (determinado por cromatografía de gases).

Ejemplo 3

En un reactor de caldera de agitación de 7m³ con mecanismo agitador, calefacción de vapor, columna de destilación y condensador, se reúnen 1340 kg de alcohol alílico, 4880 kg de metacrilato de metilo (MMA), 1,8 kg de hidroquinona, así como 0,34 kg de monometiléter de hidroquinona como inhibidores, y como catalizador 7,7 kg de acetilacetato de circonio, y se agita bajo introducción de aire. Se calienta a 95°C de temperatura de cola, accionándose la columna primeramente bajo reflujo completo. Tan pronto la temperatura en la cabeza de la columna cae por debajo de 70°C se extrae la mezcla de metanol-MMA bajo una proporción de reflujo de 1 : 1. Simultáneamente se dosifica 700 kg de MMA en el intervalo de 4 h, con una velocidad en la carga que corresponde a la cantidad de metanol-MMA descargada por tiempo. En el intervalo de 8 h se adapta la proporción de reflujo a hasta 4,5 : 1 de la formación de metanol descendente. La reacción ha concluido a una temperatura de cola de 117°C, y se extrae MMA excedente en vacío, reduciéndose la presión paulatinamente hasta 5 Torr. Se suprime el vacío cuando ya no se separa por destilación MMA. El contenido de la caldera está constituido por 2680 kg de metacrilato de alilo, que contiene aún 50 ppm de alcohol alílico y 1160 ppm de metacrilato de metilo (determinado por cromatografía de gases).

Purificación destilativa de metacrilato de alilo

En un evaporador continuo (área 3,5 m²) con sistema de limpieza rotatorio y columna superpuesta se alimentan 450 kg/h de metacrilato de alilo cruo a 50 mbar de presión y 120°C de temperatura de evaporador. En la cabeza de la columna se ajusta una temperatura de 60°C. Se extrae 425 kg/h de destilado constituido por metacrilato de alilo puro, que se estabiliza con 50 ppm de monometiléter de hidroquinona para el almacenaje posterior.

ES 2 604 256 T3

Composición (determinada por cromatografía de gases)

a) Partiendo de la materia prima del ejemplo comparativo 2:

99,55 % de metacrilato de alilo, 0,37 % de MMA, 0,033 % de alcohol alílico

Contenido en agua (determinado mediante titración de Karl-Fischer): 350 ppm

5 b) Partiendo de la materia prima del ejemplo inventivo 1:

99,71 % de metacrilato de alilo, 0,22 % de MMA, 0,006 % de alcohol alílico

Contenido en agua (determinado mediante titración de Karl-Fischer): 110 ppm

c) Partiendo de la materia prima del ejemplo inventivo 3:

99,88 % de metacrilato de alilo, 0,11 % de MMA, 0,005 % de alcohol alílico

10 Contenido en agua (determinado mediante titración de Karl-Fischer): 50 ppm

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la obtención de metacrilato de alilo, que comprende la reacción de alcohol alílico con un éster de ácido metacrílico, caracterizado por que la reacción se cataliza por acetilacetato de circonio.
- 5 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el metacrilato de alilo contiene menos de un 0,02 % de alcohol alílico.
- 3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la proporción ponderal de alcohol alílico respecto a éster de ácido metacrílico se sitúa en el intervalo de 1 : 2,5 a 1 : 5.
- 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que se emplean 0,5 a 2 mmol de acetilacetato de circonio por mol de alcohol alílico.
- 10 5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo a una presión en el intervalo de 500 a 1300 mbar.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se efectúa a una temperatura de 80°C a 120°C, y la temperatura a la que se efectúa la reacción se aumenta en el transcurso de la reacción.
- 15 7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, caracterizado por que la temperatura se sitúa al comienzo de la reacción en el intervalo de 90°C a 100°C, y hacia el final de la reacción en el intervalo de 105°C a 115°C.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se efectúa en presencia de un inhibidor de polimerización, que no contiene nitrógeno.
- 20 9.- Procedimiento según la reivindicación 7 u 8, caracterizado por que se emplea un fenol como inhibidor de polimerización.
- 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 8 o 9, caracterizado por que como inhibidor de polimerización se emplea una mezcla que comprende hidroquinona y monometiléter de hidroquinona.
- 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la fracción de agua en el metacrilato de alilo asciende a lo sumo a un 0,02 %.
- 25 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción tiene lugar bajo agitación.
- 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la reacción se efectúa bajo introducción de oxígeno atmosférico.
- 30 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, caracterizado por que se introduce 0,05 a 0,5 l de aire por hora y mol de alcohol alílico.
- 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el alcohol liberado a partir del éster de ácido metacrílico empleado se separa mediante destilación.
- 16.- Procedimiento según la reivindicación 15, caracterizado por que se separa etanol o metanol.
- 35 17.- Procedimiento según la reivindicación 15 o 16, caracterizado por que se separa una mezcla que contiene metacrilato de metilo y metanol.
- 18.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 15 a 17, caracterizado por que una parte de la mezcla separada se introduce en la siguiente carga.
- 19.- Procedimiento según la reivindicación 18, caracterizado por que la fracción realimentable de la mezcla separada se obtiene hacia el final de la reacción.