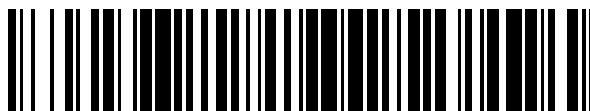


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 715 994**

51 Int. Cl.:

C07C 51/09	(2006.01)	C08F 120/06	(2006.01)
C07C 57/04	(2006.01)		
C07C 67/37	(2006.01)		
C07D 303/00	(2006.01)		
C07D 305/00	(2006.01)		
C08G 63/08	(2006.01)		
C08G 63/82	(2006.01)		
C08F 122/02	(2006.01)		
G06Q 30/02	(2012.01)		
C07D 305/12	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2013 PCT/US2013/026810**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13126375**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2013 E 13752071 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 2817285**

54 Título: **Métodos de producción de ácido acrílico**

30 Prioridad:

22.02.2012 US 201261601707 P
01.03.2012 US 201261605252 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.06.2019

73 Titular/es:

NOVOMER, INC. (100.0%)
1 Bowdoin Square, Suite 300
Boston, Massachusetts 02114, US

72 Inventor/es:

MAHONEY, JAMES, E.

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 715 994 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

Métodos de producción de ácido acrílico

5 **Antecedentes de la invención**

La presente solicitud reivindica la prioridad de la solicitud EE. UU. n.º 61/601.707, presentada el 22 de febrero de 2012, y de la solicitud EE.UU. n.º 61/605.252, presentada el 1 de marzo de 2012.

10 La producción y el uso de ácido acrílico (AA) han aumentado significativamente en las últimas décadas a medida que ha ido aumentando la demanda de polímeros superabsorbentes (SAP) a base de ácido poliacrílico. Los SAP se usan ampliamente para la fabricación de pañales y en aplicaciones agrícolas. La fabricación exitosa de los SAP requiere el uso de ácido acrílico glacial altamente puro. Los problemas surgen por el hecho de que el ácido acrílico glacial no es estable para el almacenamiento y el transporte: el material puede sufrir violentas reacciones de polimerización inesperadas. La polimerización del ácido acrílico puede ser muy violenta, generando un calor y una presión considerables, y expulsando vapor caliente y polímero que puede sufrir autoignición. Existe un peligro de explosión debido a la acumulación de presión extremadamente rápida. Se conocen varios casos en los que los vasos de ácido acrílico explotaron debido a la polimerización violenta ("fuera de control").

20 Se han desarrollado diversas técnicas para estabilizar el AA glacial (véanse, por ejemplo, las patentes de EE. UU. n.º 4.480.116; 4.797.504; y 6.403.850), y la mayoría de los AA comerciales contiene monometiléter de hidroquinona (MEHQ) y oxígeno disuelto para este fin. Sin embargo, el transporte y almacenamiento del AA glacial sigue siendo problemático. Incluso con una correcta estabilización contra la polimerización fuera de control, se forma ácido diacrílico durante el almacenamiento. La formación de ácido diacrílico no se puede prevenir con aditivos químicos, y el ácido diacrílico puede afectar negativamente al rendimiento del ácido acrílico en algunas aplicaciones. Por estas razones, muchos procesos que usan ácido acrílico dependen de la purificación *in situ* del AA glacial del AA de grado comercia. Este es un proceso de uso energético intensivo, que requiere experiencia, así como equipos y controles sofisticados que aumentan la complejidad y el coste de los procesos que usan AA glacial como materia prima.

30 Además, los recientes descubrimientos de grandes reservas de gas de esquisto rico en etano en Estados Unidos y en otros lugares tienen el potencial de afectar a las industrias químicas y, más específicamente, a la producción del ácido acrílico. Actualmente, casi todo el ácido acrílico comercial se deriva de la oxidación del propileno. El propileno es principalmente un producto del refinado del petróleo, y su precio y disponibilidad están estrechamente relacionados con los precios del crudo. Debido a esto, los precios del ácido acrílico han aumentado drásticamente en los últimos años.

40 El documento WO 2011/118128 desvela un método de producción de un producto de beta-lactona. El método incluye las etapas de: hacer reaccionar un epóxido, un disolvente con un catalizador de carbonilación y monóxido de carbono de producción de una corriente de reacción que comprende una beta-lactona; después, separar una parte de la beta-lactona en la corriente de reacción del disolvente y del catalizador de carbonilación de producción de: i) una corriente de beta lactona con la beta-lactona; e ii) una corriente de reciclado de catalizador que incluya el catalizador de carbonilación y el disolvente de alto punto de ebullición; y añadir la corriente de reciclado de catalizador a la corriente de alimentación.

45 El documento US 3 002 017 desvela un método de preparación de monómero de ácido acrílico glacial mediante la despolimerización a una temperatura de aproximadamente a aproximadamente 260 °C de un homopolímero de beta-propiolactona, incluyendo la etapa de inactivar rápidamente los vapores de monómero de ácido acrílico mediante condensación con suficiente ácido acrílico previamente enfriado para reducir la temperatura por debajo de 70 °C.

50 El documento US 2 361 036 desvela un método de preparación de ácidos carboxílicos alfa-beta-insaturados, en particular, los ácidos monocarboxílicos alfa-beta-insaturados de bajo peso molecular, tales como ácido acrílico y ácidos acrílicos sustituidos. Más concretamente, el documento US 2 361 036 se refiere a la polimerización de lactonas de ácidos beta-hidroxicarboxílicos, y a la pirólisis de los productos de la polimerización así producidos.

55 El documento WO 2011/163309 desvela, entre otras cosas, reacciones de carbonilación y polimerización en tándem, en las que los epóxidos se carbonilan catalíticamente para formar lactonas, y las lactonas se polimerizan catalíticamente para formar polímeros sin la necesidad de aislar ni purificar el producto intermedio de lactona. También se desvelan métodos para polimerizar catalíticamente la beta-propiolactona.

60 **Sumario de la invención**

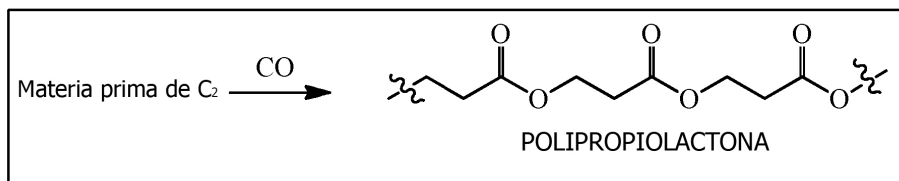
Sigue existiendo la necesidad de métodos para transportar y/o almacenar ácido acrílico glacial (AA) de una manera segura y/o energéticamente eficiente. Además, sigue existiendo la necesidad de métodos para proporcionar una alternativa a la vía de obtención de AA que no dependa de la oxidación del propileno.

65

En un aspecto, la presente invención proporciona una solución a los problemas inherentes al almacenamiento y transporte del ácido acrílico glacial.

5 En un aspecto, la presente invención permite usar una materia prima menos costosa para la producción de ácido acrílico.

10 En un aspecto, la presente invención proporciona la capacidad de utilizar una materia prima menos costosa en un sitio para satisfacer una demanda geográfica más amplia de ácido acrílico y sus derivados. Por ejemplo, la presente invención puede implementarse para utilizar el componente de C₂ del gas de esquisto y el monóxido de carbono de producción del polímero polipropiolactona (PPL).



15 La PPL es un material estable que puede ser transportado y almacenado de manera segura durante períodos prolongados sin preocupaciones en materia de seguridad ni de disminución de la calidad relacionadas con el envío y almacenamiento del AA glacial. Cuando se necesita ácido acrílico glacial, los métodos de la presente invención lo proporcionan en forma altamente pura a través de una etapa de descomposición de la polipropiolactona en el momento de uso del AA. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la presente invención permite el acceso al ácido acrílico de una manera segura y/o menos costosa y/o altamente flexible.

20 En ciertas realizaciones, un método de la presente invención incluye las etapas de:

- formar polipropiolactona en una primera ubicación;
- aislar la polipropiolactona;
- 25 - transportar la polipropiolactona aislada a una segunda ubicación;
- opcionalmente, almacenar la polipropiolactona como existencias hasta que se necesite ácido acrílico; y
- pirolizar o la polipropiolactona para liberar ácido acrílico.

30 De acuerdo con la reivindicación 1, la presente invención proporciona un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de: formar polipropiolactona en una primera ubicación, lo que comprende poner en contacto beta-propiolactona con un catalizador de la polimerización que comprende un anión de acrilato; aislar al menos parte de la polipropiolactona; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona aislada para liberar ácido acrílico en una segunda ubicación.

35 De acuerdo con la reivindicación 3, la presente invención proporciona un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de: formar polipropiolactona en una primera ubicación, recibir en una segunda ubicación, la polipropiolactona formada en una primera ubicación; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona recibida para liberar ácido acrílico en la segunda ubicación.

40 Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 muestra un esquema de ciertas realizaciones de la presente invención.

45 La FIG. 2 muestra primeras y segundas ubicaciones ilustrativas de acuerdo con ciertas realizaciones de la presente invención.

50 La FIG. 3 muestra una realización de la invención en la que la etapa de transporte de la polipropiolactona a una segunda ubicación comprende las etapas intermedias de formar, con una composición termoplástica de propiolactona, un artículo útil que se puede comercializar a un consumidor, y recoger el artículo útil como una corriente de reciclaje tras su consumo que luego se puede tratar como se describe en el presente documento para proporcionar ácido acrílico.

55 La FIG. 4 muestra un espectro de RMN de ¹H de una muestra de polipropiolactona útil para poner en práctica la presente invención.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la reivindicación 1, la presente invención proporciona un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de: formar polipropiolactona en una primera ubicación, lo que comprende

poner en contacto beta-propiolactona con un catalizador de la polimerización que comprende un anión de acrilato; aislar al menos parte de la polipropiolactona; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona aislada para liberar ácido acrílico en una segunda ubicación.

- 5 De acuerdo con la reivindicación 2, el método incluye además la etapa de transportar la polipropiolactona aislada a la segunda ubicación antes de pirolizar al menos parte de la polipropiolactona aislada para liberar ácido acrílico.

De acuerdo con la reivindicación 3, la presente invención proporciona un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de: formar polipropiolactona en una primera ubicación, lo que comprende
10 poner en contacto beta-propiolactona con un catalizador de la polimerización que comprende un anión de acrilato; recibir, en una segunda ubicación, la polipropiolactona formada en una primera ubicación; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona recibida para liberar ácido acrílico en la segunda ubicación.

En ciertas realizaciones, el método incluye la etapa de almacenar la polipropiolactona antes de pirolizar al menos
15 parte de la polipropiolactona aislada para liberar ácido acrílico. La etapa de almacenar la polipropiolactona puede ocurrir en la primera ubicación, en la segunda ubicación, en una o más ubicaciones diferentes (por ejemplo, durante el transporte), o en cualquier combinación de estas ubicaciones. En ciertas realizaciones, la polipropiolactona se almacena en la primera ubicación antes de transportarla desde la primera ubicación. En ciertas realizaciones, la polipropiolactona se almacena en la segunda ubicación antes de pirolizar al menos parte de la misma. En ciertas
20 realizaciones, la polipropiolactona se almacena durante al menos 1 semana, durante al menos 1 mes, durante al menos 6 meses, durante al menos 1 año o durante al menos 2 años.

Las diferencias de precio entre diferentes ubicaciones pueden hacer que sea ventajoso formar polipropiolactona en una ubicación, y pirolizar la polipropiolactona para liberar ácido acrílico en una ubicación diferente. La capacidad de
25 almacenar y transportar de forma segura la polipropiolactona permite la formación de la misma en una primera ubicación en la que el coste de las materias primas sea inferior que en una segunda ubicación, seguido del transporte a la segunda ubicación y la pirólisis subsiguiente para liberar ácido acrílico.

En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención se caracterizan por que la ubicación en la que se produce la polipropiolactona (es decir, la primera ubicación) y la ubicación en la que se piroliza al menos una parte de la polipropiolactona (es decir, la segunda ubicación) están a una distancia de al menos 160,9 km (100 millas). En ciertas realizaciones, la primera ubicación y la segunda ubicación están a una distancia de entre 160,9 y 19.312,1 km (entre 100 y 12.000 millas). En ciertas realizaciones, la primera ubicación y la segunda ubicación están a una distancia de al menos 402,3 km (250 millas), al menos 804,7 km (500 millas), al menos 1.609,3 km (1.000 millas), al menos 3218,7 km (2.000 millas) o al menos 4828 km (3.000 millas). En ciertas realizaciones, la primera ubicación y la segunda ubicación están a una distancia de entre aproximadamente 402,3 y aproximadamente 1.609,3 km (entre aproximadamente 250 y aproximadamente 1.000 millas), entre aproximadamente 804,7 y aproximadamente 3218,7 km (entre aproximadamente 500 y aproximadamente 2.000 millas), entre aproximadamente 3218,7 y aproximadamente 8046,7 km (entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 5.000 millas) o entre aproximadamente 8.046,7 y aproximadamente 16.093,4 km (entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 10.000 millas). En ciertas realizaciones, la primera ubicación y la segunda ubicación se encuentran en diferentes países. En ciertas realizaciones, la primera ubicación y la segunda ubicación están en diferentes continentes.

En ciertas realizaciones en las que los métodos de la presente invención incluyen la etapa de transportar polipropiolactona de una primera ubicación a una segunda ubicación, la etapa de transporte comprende el traslado de la polipropiolactona a una distancia de más de 160,9 km (100 millas). En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende mover la polipropiolactona a una distancia de más de 804,7 km (500 millas), más de 1.609,3 km (1.000 millas), más de 3218,7 km (2.000 millas) o más de 8046,7 km (5.000 millas). En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende el traslado de la polipropiolactona a una distancia de entre 160,9 y 19.312,1 km (entre 100 y 12.000 millas). En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende el traslado de la polipropiolactona a una distancia de entre aproximadamente 402,3 y aproximadamente 1.609,3 km (entre aproximadamente 250 y aproximadamente 1.000 millas), entre aproximadamente 804,7 y aproximadamente 3218,7 km (entre aproximadamente 500 y aproximadamente 2.000 millas), entre aproximadamente 3218,7 y aproximadamente 8046,7 km (entre aproximadamente 2.000 y aproximadamente 5.000 millas) o entre aproximadamente 8.046,7 y aproximadamente 16.093,4 km (entre aproximadamente 5.000 y aproximadamente 10.000 millas). En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende mover la polipropiolactona de un primer país a un segundo país. En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende mover la polipropiolactona desde un primer continente a un segundo continente.

En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende trasladar la polipropiolactona de América del Norte a Europa. En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende trasladar la polipropiolactona de América del Norte a Asia. En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende trasladar la polipropiolactona de EE. UU. a Europa. En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende trasladar la polipropiolactona de EE. UU. a Asia. En ciertas realizaciones, la etapa del transporte comprende trasladar la polipropiolactona del Medio Oriente a Asia. En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende trasladar la polipropiolactona del Medio Oriente a

Europa. En ciertas realizaciones, la etapa del transporte comprende trasladar la polipropiolactona de Arabia Saudita a Asia. En ciertas realizaciones, la etapa del transporte comprende trasladar la polipropiolactona de Arabia Saudita a Europa.

5 En ciertas realizaciones, la etapa de transporte comprende mover la polipropiolactona por un medio seleccionado entre: camión, tren, cisterna, embarcación, barco y combinaciones de dos o más de estos. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del etileno en la primera ubicación es inferior al precio del etileno en la segunda ubicación. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del etileno en la primera ubicación es inferior al precio del propileno en la segunda ubicación. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del componente de C₂ del gas de esquisto en la primera ubicación es inferior al precio del etileno en la segunda ubicación. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del componente de C₂ del gas de esquisto en la primera ubicación es inferior al precio del propileno en la segunda ubicación. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del etano en la primera ubicación es inferior al precio del etano en la segunda ubicación. En ciertas realizaciones, el método incluye las etapas descritas anteriormente, en las que, en un día predeterminado, el precio del etano en la primera ubicación es inferior al precio del propano en la segunda ubicación. El día predeterminado puede ser cualquier día entre 15 y 365 días, ambos inclusive, entre 15 y 180 días, ambos inclusive, entre 30 y 90 días, ambos inclusive, entre 30 y 60 días, ambos inclusive, o entre 60 y 90 días, ambos inclusive, antes del día en que se produce la formación de la polipropiolactona.

Las diferencias de precio entre las diferentes ubicaciones pueden surgir debido al acceso de la primera ubicación al etano desde un yacimiento o una cuenca de esquisto. El acceso puede ser a través de la proximidad física al gas de esquisto, o mediante el acceso a una tubería que proporciona gas de esquisto. En ciertas realizaciones, las diferencias de precio entre diferentes ubicaciones surgen debido a la proximidad física de la primera ubicación a un yacimiento o una cuenca de esquisto. En ciertas realizaciones, la primera ubicación se caracteriza por que está ubicada a 965,6 km (600 millas), 724,205 km (450 millas), 482,8 km (300 millas) o 241,4 km (150 millas) de un yacimiento o una cuenca de esquisto. Véase, por ejemplo, el mapa de recursos de esquisto mundiales de Platts.

Los expertos en la materia reconocerán que dichos materiales tienen precios comunicados (por ejemplo, un precio diario), incluso si el precio fluctúa a lo largo del período especificado (por ejemplo, un día), y ese es el precio previsto. Dichos precios se pueden encontrar consultando fuentes comerciales, por ejemplo, Platts (incluyendo etileno, propileno), ICIS (incluyendo etileno, propileno). De manera similar, los expertos en la materia reconocerán que dichos materiales tienen precios comunicados para zonas que pueden definirse por consideraciones geográficas y/o políticas y/u otras consideraciones (por ejemplo, naciones individuales tales como China, Estados Unidos, Arabia Saudita o Brasil, o regiones mayores tales como el noroeste de Europa o regiones menores), y un experto en la materia entenderá, para cualquier ubicación dada, cuál es el precio adecuado que se deberá consultar.

Debido a dichas diferenciales de precios, puede ser ventajoso exportar la polipropiolactona desde la primera ubicación a una parte destinada a pirolizar al menos parte de la polipropiolactona para liberar ácido acrílico en la segunda ubicación. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la presente invención proporciona un método que incluye las etapas de: formar polipropiolactona en una primera ubicación; aislar al menos parte de la polipropiolactona; y enviar al menos parte de la polipropiolactona aislada a una segunda ubicación para que la pirólisis libere ácido acrílico. El envío puede adoptar la forma de cualquier acción destinada a entregar la polipropiolactona, en última instancia, para la pirólisis al ácido acrílico (por ejemplo, transporte, exportación, oferta para la venta).

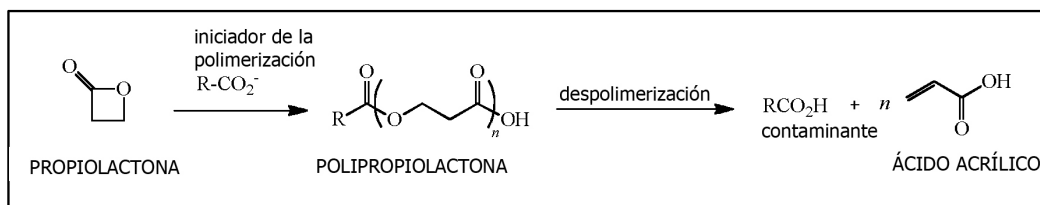
En ciertas realizaciones, el método se caracteriza por que el ácido acrílico liberado es ácido acrílico glacial. En ciertas realizaciones, el ácido acrílico glacial liberado es de una pureza adecuada para su uso directo en la fabricación de polímeros de ácido acrílico tales como SAP.

En ciertas realizaciones, la polipropiolactona producida en la primera etapa se caracteriza por que es un líquido. En ciertas realizaciones, dichas composiciones líquidas de polipropiolactona tienen una cantidad significativa de oligómeros de peso molecular relativamente bajo. En ciertas realizaciones, el peso molecular medio en número (PM_n) de la polipropiolactona producida está entre aproximadamente 200 g/mol y aproximadamente 10.000 g/mol. En ciertas realizaciones, el PM_n de la polipropiolactona producida es inferior a aproximadamente 5.000 g/mol, inferior a aproximadamente 3.000 g/mol, inferior a aproximadamente 2.500 g/mol, inferior a aproximadamente 2.000 g/mol, inferior a aproximadamente 1.500 g/mol, inferior a aproximadamente 1.000 g/mol o inferior a aproximadamente 750 g/mol. En ciertas realizaciones, la polipropiolactona producida comprende oligómeros que contienen de 2 a aproximadamente 10 unidades monoméricas. En ciertas realizaciones, dichos oligómeros comprenden oligómeros cíclicos. En ciertas realizaciones, los oligómeros cíclicos contienen, como media, aproximadamente 2 unidades monoméricas, aproximadamente 3 unidades monoméricas, aproximadamente 4 unidades monoméricas, aproximadamente 5 unidades monoméricas, aproximadamente 6 unidades monoméricas, hasta aproximadamente 10 unidades monoméricas, o mezclas de dos o más de estos materiales.

En ciertas realizaciones, la polipropiolactona producida en la primera etapa se caracteriza por que es un sólido. En

ciertas realizaciones, el método incluye la etapa adicional de aglomerar la polipropiolactona sólida de manera que se pueda manejar fácilmente a granel. En ciertas realizaciones, las composiciones sólidas de polipropiolactona comprenden un porcentaje significativo de cadenas poliméricas de alto peso molecular. En ciertas realizaciones, dicha polipropiolactona de alto peso molecular se caracteriza por que tiene un PM_n de entre aproximadamente 10.000 g/mol y aproximadamente 1.000.000 g/mol. En ciertas realizaciones, la polipropiolactona de alto peso molecular se caracteriza por que tiene un PM_n superior a aproximadamente 10.000 g/mol, superior a aproximadamente 20.000 g/mol, superior a aproximadamente 50.000 g/mol, superior a aproximadamente 70.000 g/mol, superior a aproximadamente 100.000 g/mol, superior a aproximadamente 150.000 g/mol, superior a aproximadamente 200.000 g/mol o superior a aproximadamente 300.000 g/mol.

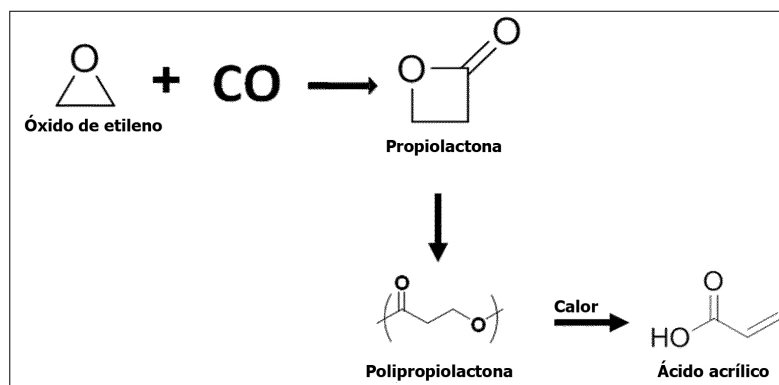
En ciertas realizaciones, la etapa de formación de la polipropiolactona comprende una etapa de polimerización de beta-propiolactona (BPL). La polimerización se puede realizar poniendo en contacto BPL con iniciadores de la polimerización de carboxilato. El proceso de iniciación incorpora de manera covalente dichos carboxilatos a la cadena polimérica. En ciertas realizaciones, la presente invención proporciona una solución a un efecto potencialmente no deseado de este iniciador unido: es decir, cuando la PPL se despolimeriza para proporcionar ácido acrílico, el ácido carboxílico correspondiente al iniciador de la polimerización también puede liberarse y puede actuar como un contaminante en el ácido acrílico producido. Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la etapa de polimerizar la BPL comprende poner en contacto la BPL con un catalizador de la polimerización que comprende un anión acrilato. Dichos polímeros tienen la ventaja de que ningún material no acrilato que surja del iniciador unido contaminará la corriente de ácido acrílico subsiguiente producida a partir del polímero.



En ciertas realizaciones, la etapa de polimerización de la BPL comprende poner en contacto la BPL con un catalizador de la polimerización que comprenda un anión de un material no volátil. En ciertas realizaciones, las PPL producidas con dichos iniciadores no volátiles son deseables, porque producen menos subproductos volátiles que puedan contaminar la corriente de ácido acrílico producida. En ciertas realizaciones, un iniciador no volátil usado en dichas realizaciones comprende un poliácido. En ciertas realizaciones, un poliácido comprende un material polimérico o un sólido funcionalizado con ácido. En ciertas realizaciones, un poliácido comprende un ácido policarboxílico. En ciertas realizaciones, un poliácido comprende un ácido sulfónico. En ciertas realizaciones, un poliácido comprende grupos tanto de ácido carboxílico como de ácido sulfónico.

En ciertas realizaciones, la etapa de formación de la polipropiolactona comprende una etapa de reacción del óxido de etileno con monóxido de carbono. En ciertas realizaciones, la etapa de formación de la polipropiolactona comprende la etapa de carbonilación de óxido de etileno, proporcionando propiolactona que luego se polimeriza para proporcionar PPL. En ciertas realizaciones, la BPL no se aísla, y se polimeriza *in situ* para proporcionar la PPL.

En ciertas realizaciones, la etapa de formación de la polipropiolactona comprende realizar una copolimerización alternativa de óxido de etileno y dióxido de carbono.



ESQUEMA 1

En ciertas realizaciones, la etapa de pirolización de la polipropiolactona comprende calentar la PPL hasta una temperatura superior a 100 °C, superior a 150 °C, superior a 175 °C, superior a 200 °C o superior a aproximadamente 220 °C. En ciertas realizaciones, la etapa de pirolización de la polipropiolactona comprende calentar la PPL en una atmósfera inerte. En ciertas realizaciones, la etapa de pirolización de la polipropiolactona comprende calentar la PPL a presión reducida. En ciertas realizaciones, la etapa de pirolización de la polipropiolactona comprende calentar la PPL en presencia de un catalizador de la despolimerización.

En ciertas realizaciones, los métodos de la presente invención incluyen la etapa adicional de aislar el ácido acrílico de la etapa de pirólisis. En ciertas realizaciones, la etapa de aislamiento del ácido acrílico comprende condensar el ácido de una corriente gaseosa liberada de la etapa de pirólisis. En ciertas realizaciones, el ácido acrílico no se aísla, sino que se introduce directamente en un reactor de polimerización en el que se polimeriza a ácido poliacrílico (por ejemplo, mediante métodos de polimerización de olefina aniónica o de radicales).

En ciertas realizaciones, la etapa de pirolización de la PPL se realiza de forma continua (por ejemplo, en un reactor alimentado por lotes u otro formato de reactor de flujo continuo). En ciertas realizaciones, el proceso de pirólisis continua está vinculado a un proceso de polimerización continua para proporcionar AA a una tasa adaptada a la tasa de consumo del reactor. En ciertas realizaciones, este método tiene la ventaja de no requerir la adición ni/o la eliminación de estabilizantes hacia o desde la alimentación de ácido acrílico del reactor de polimerización.

En ciertas realizaciones, la etapa de transporte de la polipropiolactona a una segunda ubicación comprende las etapas intermedias de:

- formar, con una composición termoplástica de propiolactona, un artículo útil que se pueda comercializar a un consumidor; y
- recoger el artículo útil en forma de una corriente de reciclaje tras su consumo.

La corriente de reciclaje puede tratarse luego como se ha descrito anteriormente para proporcionar ácido acrílico. La FIG. 3 muestra un esquema de dicha realización.

Por lo tanto, en ciertas realizaciones, la presente invención abarca un método que comprende las etapas de:

- formar un polímero de polipropiolactona;
- fabricar un artículo útil que comprenda la polipropiolactona;
- recoger el artículo que comprende la polipropiolactona en forma de una corriente de reciclaje tras su consumo; y
- pirolizar la polipropiolactona para liberar ácido acrílico.

En ciertas realizaciones, la etapa de fabricación de un artículo útil a partir de la polipropiolactona comprende la fabricación de un artículo de envasado para el consumidor. En ciertas realizaciones, un artículo de envasado para el consumidor comprende una botella, un recipiente de comida desechable, un artículo expandido, un envase de ampolla o similares. En ciertas realizaciones, el artículo útil comprende una película, tal como una película agrícola o una película de envasado. En ciertas realizaciones, el artículo útil comprende un artículo de plástico moldeado tal como utensilios para comer, juguetes de plástico, refrigeradores, cubos, un componente de plástico de un producto de consumo tal como electrónico, partes de automóviles, artículos deportivos y similares. En ciertas realizaciones, un artículo útil comprende cualquiera de la gran cantidad de artículos fabricados en la actualidad con termoplásticos tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC y similares. En ciertas realizaciones, el artículo útil comprende una fibra o un producto textil.

En ciertas realizaciones, las etapas de recogida del artículo que comprende la polipropiolactona en forma de una corriente de reciclaje tras su consumo; y de pirolización de la polipropiolactona para liberar ácido acrílico incluyen una o más etapas intermedias adicionales, tales como separar los componentes de polipropiolactona de los componentes que no son de polipropiolactona; triturar, moler o fundir los artículos que comprenden la polipropiolactona; secar el material triturado, molido o fundido; y/o tratar el material que contiene polipropiolactona para eliminar los componentes que no sean de polipropiolactona, tales como colorantes, cargas, aditivos y similares antes de la etapa de pirólisis.

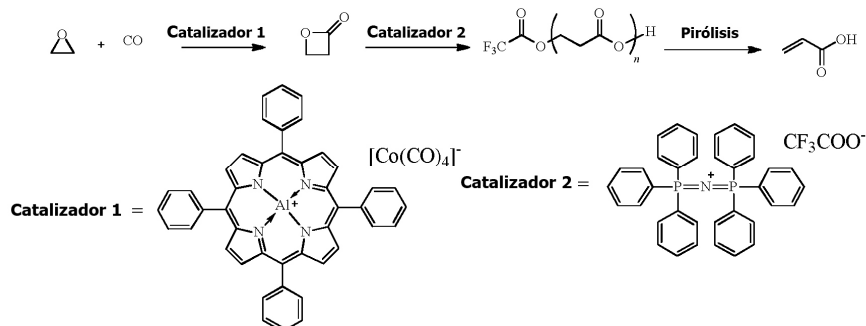
En ciertas realizaciones, la etapa de recogida del artículo que comprende la polipropiolactona en forma de una corriente de reciclaje tras su consumo incluye la etapa de proporcionar un artículo con indicaciones para transmitir a un consumidor o a una instalación de reciclaje que el material comprende polipropiolactona. En ciertas realizaciones, dichas indicaciones comprenden un indicador numérico que está asociado con la PPL. En ciertas realizaciones, las indicaciones comprenden un código de reciclaje SPI (Sociedad de la Industria de Plásticos).

Ejemplos

Los siguientes ejemplos proporcionan detalles técnicos no limitantes de ciertos aspectos de la presente invención.

Ejemplos 1-3: Preparaciones a escala de laboratorio de ácido acrílico a partir de óxido de etileno a través de polipropiolactona

En este ejemplo, se realiza una secuencia química que tiene utilidad en los métodos de la presente invención a pequeña escala de laboratorio.



Etapa 1: Carbonilación de EO y polimerización de BPL

10 Bajo nitrógeno seco, se cargó un reactor de alta presión Parr de 300 ml con catalizador 1 ([[(TPP)Al(THF)₂][Co(CO)₄], 286 mg, 0,3 mmol) y 85 ml de THF seco y desoxigenado. El reactor se calentó hasta 45 °C, se agitó a 500 rpm y se presurizó a 1,03 MPa (150 psi) con CO. Una vez estabilizada la temperatura del reactor, se inyectaron 13,5 g de EO (306 mmol) a 4,14 MPa (600 psi) de CO. La mezcla de reacción se mantuvo a 4,14 MPa (600 psi) durante 210 minutos después de la inyección de EO, y luego se ventiló lentamente la presión de CO hasta la presión ambiente. A continuación, se añadió una solución de catalizador 2 al reactor (PPNTFA, 1,98 g 3,0 mmol en 5 ml de cloruro de metileno) bajo nitrógeno. La mezcla se agitó en el reactor a 45 °C durante 16 horas. La polimerización se detuvo mediante la adición de 33 ml de HCl al 1 % en MeOH. Luego se añadieron 250 ml de MeOH para hacer precipitar el polímero. El reactor se vació y se lavó con 20 ml de CHCl₃. Se combinaron la mezcla de reacción recogida y el lavado, y se filtraron, dando un sólido blanco. El sólido se lavó con 100 ml de MeOH, se disolvió en 40 ml de CHCl₃ y se volvió a hacer precipitar en 300 ml de MeOH. El precipitado se filtró, se lavó con 200 ml de MeOH y se secó en un horno de vacío a 40 °C durante 16 horas, proporcionando 15,51 g de PPL. En la FIG. 4, se muestra un espectro de RMN de protón (CDCl₃) del polímero.

15

20

25

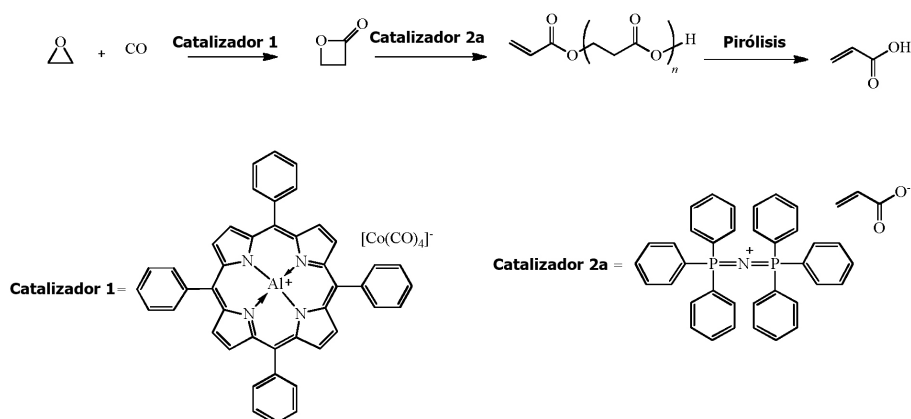
Etapa 2: Pirólisis de la polipropiolactona

25 En un matraz de fondo redondo de 50 ml, se combinaron 10 g de arena, 2,0 g de poli(propiolactona) de la Etapa 1 y 8,6 mg de MEHQ (monometiléter de hidroquinona), y la mezcla se agitó con una barra de agitación magnética. Se conectó el matraz a otro matraz de fondo redondo de 50 ml que contenía 8,4 mg de MEHQ mediante un puente adaptador de transferencia. Todo el sistema se ajustó al vacío y se cerró cuando la presión alcanzó los 66,6 Pa (500 mTorr). El matraz que contenía el polímero se colocó luego en una manta térmica, y se calentó hasta 210 °C, mientras que el matraz receptor se sumergía en un baño de hielo seco/acetona. Se liberó ácido acrílico de la pirólisis del polímero del matraz calentado y se transfirió al vacío al matraz receptor. El calentamiento se detuvo cuando se dejó de condensar líquido en el matraz receptor. Al final de la pirólisis, se obtuvieron 1,39 g de líquido transparente del matraz receptor. El análisis de GC del líquido mostró que el líquido era ácido acrílico con una pureza de al menos el 99,4 %.

30

35

Ejemplo 2: Uso de acrilato como iniciador de la polimerización



Este ejemplo se realiza en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, excepto que se usa acrilato de PPN como catalizador de la polimerización. La polipropiolactona producida contiene grupos terminales de acrilato y su pirólisis solo libera ácido acrílico.

5 **Ejemplo 3:** Almacenamiento de polipropiolactona como precursor estable de ácido acrílico

Este ejemplo se realiza en las condiciones descritas en el Ejemplo 1, excepto que la polipropiolactona se almacena al aire a temperatura ambiente durante 1 año antes de la pirólisis. El rendimiento y la calidad del ácido acrílico producido no se han modificado con respecto al Ejemplo 1.

10

Ejemplo 4: Implementación a escala piloto de la cadena de suministro de ácido acrílico.

En este ejemplo, se demuestra una innovación de la cadena de suministro de la presente invención a escala piloto.

15 Se carga un primer reactor próximo a un yacimiento de gas de esquisto con 75 kg/h de óxido de etileno derivado de una corriente de producto de C₂ derivado del gas de esquisto. El primer reactor funciona en condiciones de estado estacionario con una concentración de 1,5 M de beta-propiolactona presente en el volumen del reactor. Además, se cargan 4.850 l/h de disolvente que contiene 15 mol/h de catalizador 1 [(TPP)Al(THF)₂][Co(CO)₄] en el reactor. El reactor se mantiene a una presión de 4136,85 kPa (600 psig) de monóxido de carbono y un tamaño que hace que la corriente de alimentación y el disolvente tengan un tiempo de residencia de al menos 2,5 horas (por ejemplo, al menos 15.000 l de volumen). En estas condiciones, se produce una corriente de reacción que contiene aproximadamente 1.740 mol/h de beta-propiolactona (125 kg/h).

20

25 La corriente de beta-lactona se dirige a una unidad de separación que separa la corriente en una corriente de reciclaje de catalizador, que contiene disolvente y catalizador, y una corriente de beta-propiolactona, que comprende propiolactona y disolvente. La corriente de reciclaje del catalizador se devuelve al primer reactor, y la corriente de beta-propiolactona se suministra a un segundo reactor donde se pone en contacto con acrilato de PPN (catalizador 2a). El segundo reactor es un reactor de flujo de tapón con un tamaño que hace que los reactivos tengan un tiempo de residencia de al menos 30 minutos (por ejemplo, 1.250 l en volumen) mantenidos a una temperatura y una carga de catalizador que permite el consumo de toda la lactona durante el tiempo de residencia. El segundo reactor produce aproximadamente 1.740 mol/h de polipropiolactona (123 kg/h). El efluente del reactor de flujo de tapón se trata con ácido clorhídrico y metanol para hacer precipitar el polímero. El polímero precipitado se aglomera y se ofrece a la venta como un precursor de ácido acrílico.

30

35 Los microgránulos se trasladan aproximadamente 2.400 km (1.500 millas) en un barco de carga a las instalaciones de un usuario final de ácido acrílico, en las que se almacenan como existencias.

40

Se usan las existencias para cargarlas en una tolva conectada a un reactor de lecho fluidizado. Se barre el reactor de lecho fluidizado con nitrógeno seco a 150 °C y se alimenta desde la tolva a una velocidad de 500 kg de microgránulos de polipropiolactona a la hora. El barrido con nitrógeno del lecho fluidizado se dirige a una etapa de condensador que produce una corriente líquida de ácido acrílico glacial a una velocidad de aproximadamente 480 kg/h.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de:
 5 formar polipropiolactona en una primera ubicación, lo que comprende poner en contacto beta-propiolactona con un catalizador de la polimerización que comprende un anión de acrilato; aislar al menos parte de la polipropiolactona; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona aislada para liberar ácido acrílico en una segunda ubicación.
2. El método de la reivindicación 1, que comprende además la etapa de transportar la polipropiolactona aislada a la
 10 segunda ubicación antes de dicha pirolización, preferentemente, en el que la etapa de transporte comprende el traslado de la polipropiolactona una distancia de más de 160,9 km (100 millas).
3. Un método de producción de ácido acrílico, comprendiendo el método las etapas de:
 15 formar polipropiolactona en una primera ubicación, lo que comprende poner en contacto beta-propiolactona con un catalizador de la polimerización que comprende un anión de acrilato; recibir, en una segunda ubicación, la polipropiolactona formada en dicha primera ubicación; y pirolizar al menos parte de la polipropiolactona recibida para liberar ácido acrílico en la segunda ubicación.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende además la etapa de almacenar la
 20 polipropiolactona antes de dicha pirolización.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la primera ubicación y la segunda ubicación están a una distancia de entre 160,9 y 19.312,1 km (entre 100 y 12.000 millas); preferentemente, en el que la primera ubicación y la segunda ubicación están a una distancia de al menos 402,3 km (250 millas), al menos 804,7 km (500 millas), al menos 1.609,3 km (1.000 millas), al menos 3218,7 km (2.000 millas) o al menos 4828 km (3.000 millas).
 25
6. El método de la reivindicación 4, en el que (A) la etapa de almacenamiento de polipropiolactona tiene lugar en la primera ubicación; o:
 30 en el que (B) la etapa de almacenamiento de la polipropiolactona tiene lugar en la segunda ubicación.
7. El método de la reivindicación 4, en el que la etapa de almacenamiento comprende almacenar la polipropiolactona durante al menos 1 semana.
8. El método de la reivindicación 7, en el que (A) la etapa de almacenamiento comprende almacenar la
 35 polipropiolactona durante al menos 1 mes, o:
 en el que (B) la etapa de almacenamiento comprende almacenar la polipropiolactona durante al menos 6 meses.
9. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la beta-propiolactona se forma mediante la
 40 reacción de óxido de etileno con monóxido de carbono.
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el ácido acrílico liberado mediante la pirólisis es ácido acrílico glacial.
11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende la etapa adicional de suministrar el ácido
 45 acrílico liberado mediante la pirólisis a una polimerización del ácido acrílico, preferentemente en el que el ácido acrílico se suministra directamente a la polimerización de ácido acrílico sin aislamiento ni almacenamiento del ácido acrílico, además, preferentemente, en el que la velocidad de pirólisis coincide con una velocidad de polimerización de la polimerización de ácido acrílico.
 50

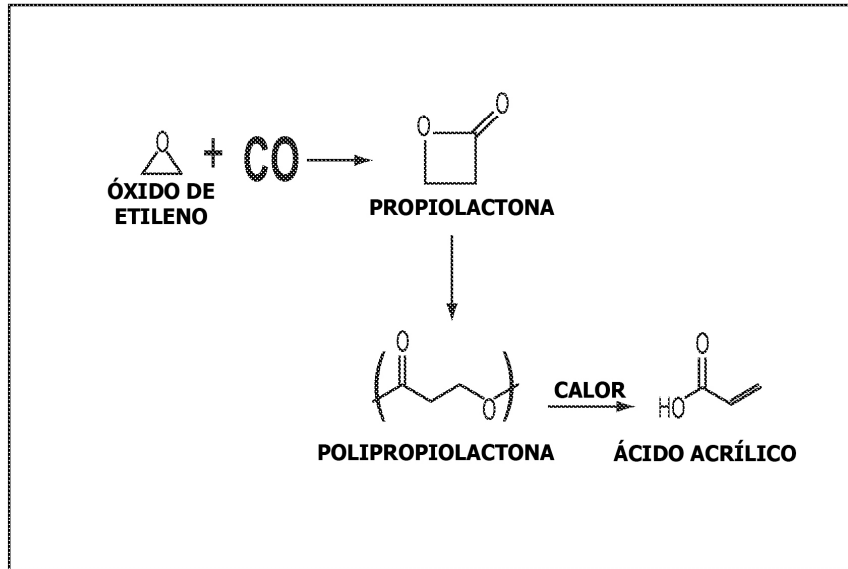


FIG. 1

IMPLICACIONES COMERCIALES MUNDIALES

- LA PPL SE PODRÍA FABRICAR EN CUALQUIER LUGAR DEL MUNDO, TRANSPORTARSE A NIVEL MUNDIAL EN CONDICIONES AMBIENTALES Y CONVERTIRSE FÁCILMENTE EN SAP IN SITU
- SE HA OBTENIDO AA DE ALTA PUREZA A PARTIR DE PPL **ALMACENADA DURANTE MÁS DE DOS AÑOS A TEMPERATURA AMBIENTE**



FIG. 2

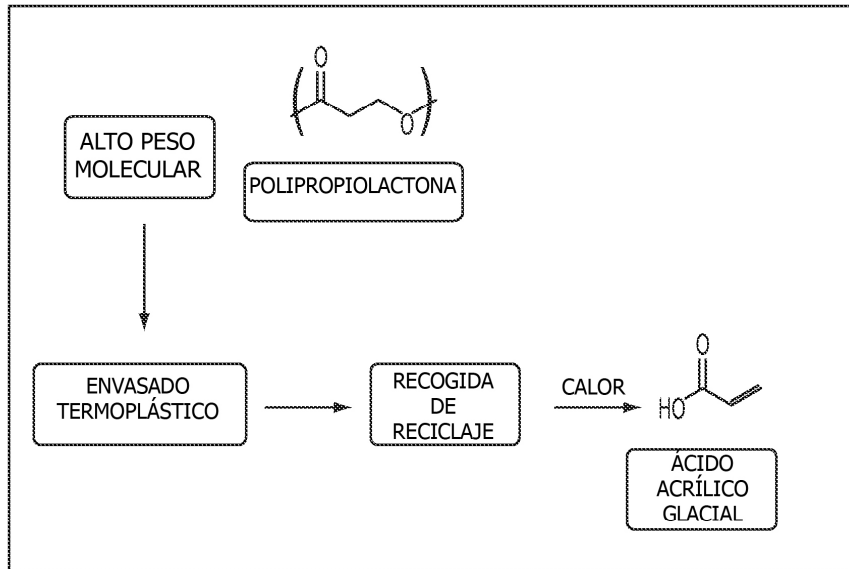


FIG. 3

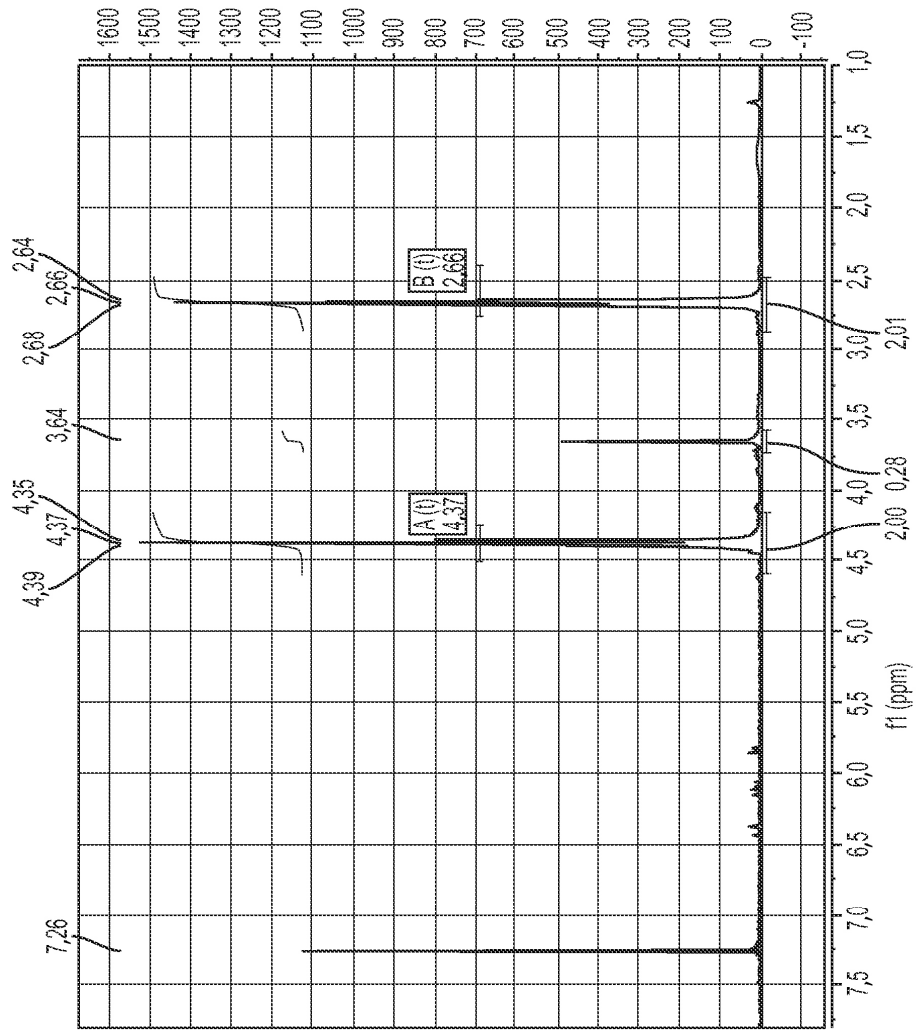


FIG. 4