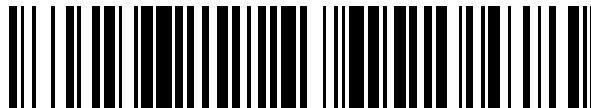


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 750**

51 Int. Cl.:

C07C 67/327 (2006.01)

C07C 51/09 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2016 PCT/EP2016/082076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.06.2017 WO17108890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2016 E 16812969 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3394026**

54 Título: **Proceso de fabricación de ácido acrílico**

30 Prioridad:

21.12.2015 EP 15201469

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

26.10.2020

73 Titular/es:

PURAC BIOCHEM BV (100.0%)

Arkelsedijk 46

4206 AC Gorinchem, NL

72 Inventor/es:

VERKUIJL, BASTIAAN, J., V.;

VAN KRIEKEN, JAN;

TERRADE, FRÉDÉRIC, G.;

BOUWMAN, ELISABETH;

GERRITSEN, GIJSBERT y

WILTING, JOS

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 789 750 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

Proceso de fabricación de ácido acrílico

La presente invención se refiere a un proceso de fabricación de ácido acrílico y productos relacionados.

5 El ácido acrílico es un material de partida para numerosos materiales. Por ejemplo, el ácido acrílico es polimerizado para formar ácido poliacrílico que es usado en pañales y otros productos sanitarios, pero también en aplicaciones tal como detergentes, textiles y revestimientos. El acrilato de metilo puede ser convertido en fibras de ácido acrílico adecuadas para uso en textiles. Los ésteres de ácido acrílico tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo y otros ésteres de acrilato encuentran aplicación en revestimientos, adhesivos, tintas, etc.

10 Tradicionalmente, el ácido acrílico ha sido producido a partir de propeno, que es un subproducto de la producción de etileno y gasolina. Por razones medioambientales, existe el deseo de fabricar ácido acrílico a partir de recursos renovables. Además, con los recientes avances en la producción de gasolina, es formado menos propileno como producto secundario, lo que ha resultado en un aumento del precio del propileno en los últimos años.

15 Una posibilidad en este sentido es la lactida, que es el dímero cíclico de ácido láctico. El ácido láctico puede ser obtenido por fermentación de recursos renovables. Con esto, la lactida es un punto de partida atractivo de fabricación de ácido acrílico. Una ventaja del uso de lactida como material de partida es que la conversión en ácido acrílico es una reacción de reordenación y no requiere la eliminación de agua.

20 El documento US8.207.371 describe un proceso de preparación de un ácido (met)acrílico por conversión de un éster cíclico en ácido (met)acrílico en presencia de un catalizador, siendo el catalizador seleccionado de un metal alcalino o una sal metálica alcalina de un ácido carboxílico que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, una sal de carbonato, un hidróxido, un óxido, una sal halógena o una sal de sulfito. El documento contiene un ejemplo en el que tetrametil glicólido es convertido en ácido metacrílico en presencia de la sal potásica de ácido alfa-hidroxi-butírico.

25 El documento WO2006/124899 menciona la posibilidad de producir ácido acrílico por el contacto de lactida con un catalizador que resulta en la conversión de la lactida en ácido acrílico. El catalizador es descrito en términos muy generales de la siguiente manera: Suitable catalysts for the process include acidic catalyst, such as acidic inorganic and acidic organic compounds. Examples of the acidic catalyst include mineral acids, alumina, titania, silica, zirconia, silicates zeolites, aluminosilicate, acidic polymeric resins and the like. Useful mineral acids include acids such as sulfuric or phosphoric acid. Exemplary acidic resin catalysts include commercially available compounds such as NAFION(TM) resins (available from DuPont; Wilmington, DE) and acidic DOWEX (TM) resins (available from Dow Chemical Co., Midland, MI). Suitable catalysts for the process include basic catalyst, such as basic inorganic and basic organic compounds. Examples of basic catalyst include metal hydroxides, metal oxides, amines and the like. Suitable catalysts for the process also include neutral compounds, such as metal phosphates, metal carboxylates, nitrates, sulfates, molybdates, and the like." La referencia no contiene ningún ejemplo.

30

35 El documento US2012/0078004 describe la conversión de lactida en ácido acrílico por la reacción de la lactida con ácido acético para formar ácido 2-acetoxi propiónico en presencia de un catalizador, y después sometiendo el ácido 2-acetoxi propiónico a una etapa de pirólisis para generar ácido acrílico y ácido acético. Este proceso de múltiples etapas y de gran demanda de energía no es muy atractivo.

Es requerido en la técnica un proceso que permita fabricar ácido acrílico a partir de un oligómero o polímero de ácido láctico de alto rendimiento de manera eficiente. La presente invención proporciona tal proceso.

40 Ha sido descubierto que el proceso de acuerdo con la invención también permite obtener el éster de ácido acrílico y ácido láctico de manera eficiente. Este compuesto encuentra aplicación en resinas, revestimientos, adhesivos, tintas, etc.

Por lo tanto, la invención se refiere a un proceso de preparación de ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico a partir de un oligómero o polímero de ácido láctico, que comprende las etapas de

- 45
- llevar una mezcla de reacción que comprenda el oligómero o polímero de ácido láctico a condiciones de reacción para formar ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico, comprendiendo la mezcla de reacción una fuente de haluro seleccionada de una fuente de bromuro y/o una fuente de cloruro y, opcionalmente, un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y compuestos que en las condiciones de reacción sean descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0, comprendiendo la mezcla de reacción menos de 1 % en peso de agua, y
 - 50 • mantener la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción durante un tiempo suficiente para producir ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico.

Ha sido descubierto que el uso de una fuente de bromuro y/o una fuente de cloruro, opcionalmente en combinación con el ácido especificado, da como resultado un proceso que puede ser operado para obtener un alto rendimiento, y que es relativamente fácil de realizar. Una ventaja del proceso de acuerdo con la invención es que puede ser llevado

a cabo en la fase líquida, usando un catalizador homogéneo relativamente económico. Las ventajas adicionales del proceso de acuerdo con la invención y sus realizaciones específicas serán evidentes a partir de la especificación a continuación.

5 El proceso de acuerdo con la invención puede ser realizado con o sin la adición de un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y de compuestos que en condiciones de reacción son descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0. Ha sido descubierto que cuando no es añadido ningún ácido adicional en general el rendimiento del ácido acrílico es menor, pero es obtenida una distribución diferente de producto. Por ejemplo, son obtenidos menos subproductos que dan lugar a un ácido acrílico de mayor pureza.

10 En una realización de la invención el proceso es llevado a cabo sin la adición de un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y compuestos que en condiciones de reacción son descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0, comprendiendo la mezcla de reacción menos de 1 % en peso de agua. Ha sido descubierto que en esta realización la cantidad de ácido 3-bromopropiónico puede ser mantenida por debajo de 11% de la cantidad de ácido acrílico formado. La cantidad de ácido 2-bromopropiónico puede ser mantenida por debajo de 5% de la cantidad de ácido acrílico formado.

15 Preferentemente, ese proceso es llevado a cabo usando bromuro de magnesio y/o bromuro de aluminio como una fuente de haluros, dado que con esos catalizadores son formadas cantidades relativamente bajas de ácido 2-bromopropiónico (2BrPA) y ácido 3-bromopropiónico (3BrPA), mostrando al mismo tiempo buenos rendimientos de ácido acrílico. Al usar bromuro de magnesio y/o bromuro de aluminio como fuente de haluros, pudieron ser obtenidos rendimientos de ácido acrílico mayores que 30%, mientras que las cantidades de ácido 2-bromopropiónico pudieron ser mantenidas por debajo de 3% de la cantidad de ácido acrílico formado y la cantidad de ácido 3-bromopropiónico pudo ser mantenida por debajo de 11% de la cantidad de ácido acrílico formado.

20 Con la adición de un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y de compuestos que en condiciones de reacción son descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0, puede ser obtenido un mayor rendimiento de ácido acrílico.

25 La presente invención es adecuada para la conversión de un oligómero o polímero de ácido láctico. Por lo tanto, los materiales de partida adecuados incluyen lactida, que es un dímero cíclico de ácido láctico, otros oligómeros de ácido láctico diferentes a la lactida, y ácido poliláctico. En el contexto de la presente especificación, el término lactida se refiere al dímero cíclico de ácido láctico, el término otros oligómeros de ácido láctico (o ácido oligoláctico) se refiere a oligómeros de ácido láctico diferentes a lactida con un peso molecular promedio en número que es al menos el de la lactida y menor que 3000 g/mol, y el término ácido poliláctico (PLA) se refiere a un polímero de ácido láctico con un peso molecular de al menos 3000 g/mol. Como límite superior del peso molecular de PLA puede ser mencionado un valor de 1.000.000 g/mol.

30 La lactida, oligómeros de ácido láctico diferentes a lactida, y PLA están disponibles en el mercado y no requieren más aclaraciones en la presente memoria. El material puede ser virgen o material de desecho. Especialmente para PLA el uso de material de desecho puede ser una opción atractiva.

35 En el proceso de acuerdo con la invención es usada una fuente de bromuro y/o una fuente de cloruro. Es posible usar tanto una fuente de bromuro como una de cloruro, pero también es posible una combinación de ambas. Por supuesto, es posible usar un tipo de fuente de bromuro o de cloruro, pero también son posibles las mezclas de varias fuentes. A continuación, la fuente de bromuro o de cloruro puede ser indicada también como fuente de haluro.

40 En general, una fuente de bromuro puede ser preferente desde el punto de vista de la actividad, mientras que una fuente de cloruro puede ser atractiva desde el punto de vista de la disponibilidad.

La fuente de haluros en la presente invención puede ser una fuente de haluros orgánicos o inorgánicos.

Los ejemplos de fuentes de haluros inorgánicos son ácidos o sales inorgánicas. Los ejemplos incluyen KBr, NaBr, CuBr, FeBr₂, FeBr₃, NiBr₂, LiBr, MgBr₂, AlBr₃, y ZnBr₂.

45 La fuente de haluros orgánicos es preferentemente una sal de haluros orgánicos, en particular una sal que comprende un átomo de fósforo o nitrógeno con carga positiva y un ión cloruro o bromuro con carga negativa.

Los ejemplos de sales de haluro adecuadas son los siguientes:

- 50 • sales de haluro de organofosfonio de la fórmula R1R2R3R4PX, en la que X es Cl o Br, y R1, R2, R3 y R4 son seleccionadas independientemente de alquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo con 1-10 átomos de carbono, en particular fenilo o alquilo, por ejemplo, bromuro de tetrafenilfosfonio y bromuro de tetrabutil fosfonio.
- haluros de imidazolio en los que al menos un átomo de nitrógeno, y preferentemente ambos átomos de nitrógeno en el anillo de imidazolio están sustituidos por los sustituyentes R1 y R2 que son seleccionados independientemente de alquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo con 1-10 átomos de carbono, en particular alquilo C1-C4, por ejemplo, bromuro de 1-etil-3-metil imidazolio.

- sales de haluro de piridinio, en las que el átomo de nitrógeno del anillo de piridinio es sustituido por R1 que es seleccionado de alquilo, arilo, arilalquilo, y alquilarilo con 1-10 átomos de carbono, en particular alquilo C1-C4, por ejemplo, bromuro de 1-butil piridinio o cloruro de 1-butil piridinio.

5 El anillo de piridinio y el anillo de imidazolio de las sales descritas anteriormente pueden ser sustituidos opcionalmente por alquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo con 1-10 átomos de carbono. También pueden ser usadas sales de haluro organoamónico, por ejemplo, compuestos de la fórmula R1R2R3R4NX, en la que X es Cl o Br, y R1, R2, R3 y R4 son seleccionados independientemente de alquilo, arilo, arilalquilo y alquilarilo con 1-10 átomos de carbono, en particular fenilo o alquilo, por ejemplo, bromuro de tetrabutilamonio. También es previsto el uso de sales de haluro de pirrolidinio, así como el uso de otros haluros de onio tal como bromuro o cloruro de alquilo arsonio, por ejemplo, bromuro de tetrametilo arsonio o bromuro de tetraetilo arsonio, o los cloruros correspondientes. Naturalmente, también pueden ser usadas combinaciones de diversos tipos de fuentes de haluros.

En una realización de la presente invención es usado un compuesto de yoduro además de un cloruro o bromuro.

15 Como ya ha sido mencionado, en la presente invención puede ser usado un ácido que es seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 o un compuesto que en condiciones de reacción es descompuesto bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0.

20 Si es usado un ácido, es preferente usar un ácido con un pKa de como máximo 1,5, en particular de como máximo 1,0. Los ácidos adecuados abarcan tanto los ácidos orgánicos como los inorgánicos. Los ácidos inorgánicos adecuados incluyen HBr, HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₃, y H₃PO₄. Cuando el ácido es HBr o HCl, el compuesto puede actuar como fuente de bromuro y como ácido. Un problema con los ácidos inorgánicos es que la mezcla de reacción debe comprender menos de 1 % en peso de agua. Puede ser difícil proporcionar estos ácidos inorgánicos con un contenido de agua tan bajo. Por lo tanto, son considerados preferentes los ácidos orgánicos con un pKa de como máximo 2,0, en particular como máximo 1,5, más en particular como máximo 1,0. Entre los ejemplos de tales ácidos se encuentran ácido metano sulfónico, ácido para-tolueno sulfónico, y ácido trifluoroacético.

25 Si es usado un compuesto que en condiciones de reacción es descompuesto bajo la formación de un ácido, es preferente que el ácido resultante tenga un pKa de como máximo 1,5, en particular como máximo 1,0. Los compuestos adecuados de este tipo incluyen ácido 2-bromopropiónico y ácido 3-bromopropiónico, que en condiciones de reacción son descompuestos para formar HBr y ácido acrílico.

30 La mezcla de reacción en el proceso de acuerdo con la invención comprende menos de 1 % en peso de agua. Esto es debido a que la presencia de agua da lugar a hidrólisis del material de partida de lactida o PLA, afectando con esto negativamente al rendimiento del proceso. Es preferente que el contenido de agua de la mezcla de reacción sea menor que 0,5 % en peso, en particular menor que 0,1 % en peso. Como será evidente para los expertos en la técnica, el contenido de agua puede ser regulado controlando el agua presente en los componentes de partida y limitando la cantidad de agua que ingresa en el sistema a través de otros medios.

La proporción entre los diversos componentes puede oscilar dentro de amplios intervalos.

35 Si la cantidad de lactida (u otro oligómero de ácido láctico o PLA expresado como lactida) es ajustada en 1, la cantidad de fuente de halógeno puede oscilar entre 10 y 0,1. En otras palabras: la relación molar entre la fuente de halógeno y lactida puede oscilar entre 10:1 y 0,1:1. Cuando es usada una cantidad muy grande de fuente de halógeno, esta actúa parcialmente como reactivo y parcialmente como disolvente. Cuando sólo es usada una cantidad limitada de fuente de halógenos, la tasa de reacción puede ser bastante baja. Por lo tanto, puede ser preferente que la relación molar entre la fuente de halógenos y lactida oscila entre 10:1 y 0,5:1.

40 La relación molar entre el ácido y la lactida generalmente oscila entre 0,01:1 y 1:1. Cuando la cantidad de ácido es muy baja, la velocidad de reacción puede ser demasiado baja para una operación comercial atractiva. Cuando la cantidad de ácido es alta, la tasa de reacción puede no mejorar más o incluso disminuir. Puede ser preferente que la relación molar entre el ácido y lactida oscile entre 0.1:1 y 0.5:1. Ha sido descubierto que un rendimiento óptimo de ácido acrílico puede ser obtenido en una relación molar entre 0,3:1 y 0,6:1.

45 En lo anterior, las relaciones son expresadas en la cantidad de lactida. Si es usado ácido oligoláctico o ácido poliláctico como material de partida, las relaciones molares deben ser calculadas en función de la cantidad equivalente de lactida. Esto puede ser realizado multiplicando el número de moles de ácido oligoláctico o PLA con el peso molecular promedio del ácido oligoláctico o PLA, y dividiendo esta cifra por el peso molecular de lactida (144).

50 La mezcla de reacción puede además comprender un disolvente. La ventaja de un disolvente es que puede aumentar la velocidad de reacción disolviendo el oligómero o polímero de ácido láctico de partida sólido en este. El disolvente debe cumplir los siguientes requisitos: el oligómero o polímero de ácido láctico de partida, la fuente de haluro, y el ácido deben ser solubles en el disolvente y el disolvente no debe afectar negativamente a la reacción, por ejemplo, reaccionando con los materiales de partida, los intermediarios o los productos de reacción. Por lo general, los disolventes adecuados son seleccionados del grupo de disolventes polares apóicos, incluyendo, por ejemplo,

55

sulfolano, diclorometano, tetrahidrofurano, acetonitrilo, dimetilformamida, dimetilsulfóxido y acetona. La selección de un disolvente adecuado es competencia de los expertos en la técnica.

5 La cantidad de disolvente es regida por las siguientes consideraciones generales. La cantidad mínima es regida por la cantidad necesaria para obtener una mezcla de reacción en la que sean disueltos los diversos componentes y que tenga una viscosidad adecuada en condiciones de reacción. La cantidad máxima es determinada por la cantidad a la que disminuya la velocidad de reacción, como resultado de la dilución de la mezcla de reacción siendo demasiado alta. En general, la cantidad de disolvente, si es usado, comprende entre 10 y 90 % de la mezcla de reacción.

Las condiciones de reacción para el proceso de acuerdo con la invención pueden ser seleccionadas dentro de amplios intervalos.

10 La temperatura de reacción es generalmente de al menos 20°C, más en particular de al menos 50°C, aún más en particular de al menos 100°C. Temperaturas de reacción más altas generalmente conducen a una mayor velocidad de reacción. Una temperatura de reacción demasiado alta puede conducir a la formación de productos secundarios y a un consumo innecesario de energía. La temperatura de reacción será generalmente como máximo de 400°C, en particular como máximo de 300°C, más en particular como máximo de 250°C. Una temperatura de reacción entre 125
15 y 225°C puede ser particularmente preferente.

La presión de reacción no es crítica para el proceso de acuerdo con la invención. Ha sido descubierto que la reacción puede ser realizada a alta presión, por ejemplo, en el intervalo de 1-10 MPa. Por otra parte, también han sido obtenidos buenos resultados a presión atmosférica o a una presión ligeramente superior a la atmosférica, por ejemplo, en el
20 intervalo de 0,1-1 MPa. La operación a una presión en el intervalo de 0,1-0,5 MPa puede ser preferente por razones de economía del proceso. Por otra parte, la operación a una presión menor que 0,1 MPa puede ser atractiva para efectuar la eliminación del ácido acrílico. En este caso, puede ser preferente que la presión sea menor que 0,01 MPa.

El tiempo de reacción puede oscilar dentro de amplios intervalos, dependiendo de, *inter alia*, la temperatura de reacción, el tipo y cantidad de la fuente de halógeno y el tipo y cantidad de ácido. En general, el tiempo de reacción será de al menos 15 minutos, en particular de al menos 30 minutos. Tiempos de reacción más largos conducen a un
25 mayor rendimiento del ácido acrílico. Por lo tanto, puede ser preferente que el tiempo de reacción sea de al menos 1 hora, en particular de al menos 2 horas. Los tiempos de reacción más largos que 48 horas son generalmente evitados, dado que no son atractivos desde el punto de vista económico. Es preferente que el tiempo de reacción sea como máximo de 24 horas, en particular como máximo de 20 horas.

El proceso de acuerdo con la invención produce ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico con ácido láctico, dependiendo de las condiciones de reacción. Como el éster de ácido acrílico con ácido láctico es un producto intermedio, se presume que las condiciones que favorecen la conversión también favorecen la producción de ácido acrílico en lugar del éster de ácido acrílico con ácido láctico. Estas condiciones incluyen temperaturas de reacción más altas y tiempos de reacción más largos. La selección de las condiciones de reacción que maximicen el rendimiento del producto deseado está dentro del ámbito de los expertos en la técnica.

35 El proceso puede ser llevado a cabo por lotes o de forma continua. Desde el punto de vista del procesamiento, es considerado preferente un proceso continuo. En un proceso continuo el tiempo de residencia es un equilibrio entre el tiempo suficiente para llevar a cabo la reacción a un rendimiento adecuado y evitar la ocupación innecesaria de la unidad. La selección de un tiempo de residencia adecuado está dentro del ámbito de los expertos en la técnica.

40 En el proceso de acuerdo con la invención, una mezcla de reacción que comprende los componentes de partida, la fuente de haluro y el ácido es llevada a condiciones de reacción, y la mezcla se deja reaccionar hasta que es obtenida la cantidad deseada de ácido acrílico del producto y/o éster de ácido acrílico con ácido láctico.

Está dentro del ámbito de los expertos en la técnica determinar cómo esto debe ser llevado a cabo, y no requiere ninguna otra aclaración.

45 El ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico con ácido láctico generalmente son recuperados de la mezcla de la reacción durante o después de la reacción. Esto puede ser realizado, por ejemplo, a través de destilación o vía extracción.

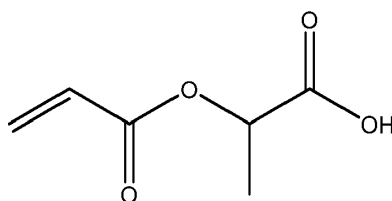
En una realización el proceso de acuerdo con la invención es llevado a cabo en forma de un proceso de destilación reactiva. En esta realización el proceso de acuerdo con la invención es llevado a cabo bajo tales condiciones de temperatura y presión que el ácido acrílico formado durante la reacción es destilado de la mezcla de reacción durante
50 la reacción. Esta realización es particularmente atractiva, en la que la reacción está dirigida a la producción de ácido acrílico.

La presente invención es ilustrada con los siguientes ejemplos, sin estar limitada a estos o por estos.

Ejemplo 1

2 mmol de (S,S)-lactida, una fuente de bromuro, y ácido metanosulfónico son colocados en un recipiente de vidrio equipado con una barra de agitación que fue introducido en un autoclave. La relación molar entre la fuente de bromuro y el ácido metanosulfónico es de 6:1. La relación molar entre la fuente de bromuro y lactida es de 5:1. Sulfolano es usado como disolvente en una cantidad de 1 ml por gramo de fuente de bromuro. El autoclave es cerrado y presurizado con 5 MPa de N₂, y es calentado usando un manto calefactor bajo agitación a la temperatura requerida durante 16 horas de tiempo de reacción. Una vez completada la reacción, el autoclave es colocado en un baño de hielo durante 10 a 30 minutos, antes de ser ventilado y abierto. Los productos son analizados usando 1H-RMN. La fuente de bromuro es bromuro de tetrafenilfosfonio (PPh₄Br) o bromuro de tetrabutilamonio (TBAB). Los resultados son presentados en la Tabla 1 a continuación. En todos los casos la conversión es de 100%. El rendimiento es el rendimiento molar expresado como un porcentaje de la lactida de partida.

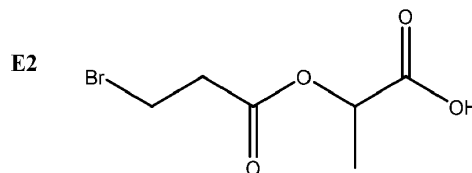
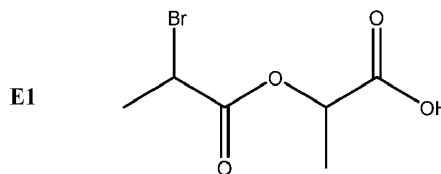
En la Tabla, AA significa ácido acrílico. C2 o Compuesto 2 significa el éster de ácido acrílico con ácido láctico con la siguiente fórmula:



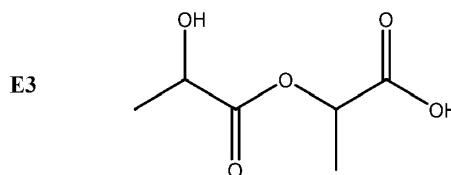
15

C2

Los ésteres representan el grupo de compuestos con las siguientes fórmulas.



20



25

El compuesto 2, aunque es un éster, no está incluido en este grupo. 2BrPA significa ácido 2-bromopropiónico. 3BrPA significa ácido 3-bromopropiónico. m.b. significa equilibrio de masa.

Tabla 1

Ej.	Br-fuente	T (°C)	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
1.1	PPh4Br	150	32	44	4	6	7	93
1.2	PPh4Br	175	52	3	0	0	4	59
1.3	PPh4Br	200	2	0	0	0	0	2
1.4	TBAB	150	18	44	22	8	1	92
1.5	TBAB	175	31	14	5	2	5	58
1.6	TBAB	200	28	0	0	0	4	32

5 En la Tabla 1 puede ser observado que el aumento de la temperatura de reacción conduce a un aumento de la formación de ácido acrílico y a un aumento de la selectividad del ácido acrílico en lugar del Compuesto 2 u otros ésteres. Si la temperatura de reacción se torna demasiado alta, son obtenidos otros productos, no especificados en la tabla. En las actuales circunstancias del Ejemplo 1.3 es obtenida una pequeña cantidad de AA. Sin embargo, es posible obtener mayores cantidades de AA a esta temperatura al seleccionar una fuente o relación de bromuro diferente entre los diversos componentes.

Ejemplo 2

10 En este ejemplo, la producción de AA es seguida a lo largo del tiempo. La reacción es llevada a cabo como es descrito en el Ejemplo 1, con PPh4Br como fuente de bromuro a una temperatura de 175°C. La relación molar entre la fuente de bromuro y el ácido metanosulfónico es de 6:1. La relación molar entre la fuente de bromuro y lactida es de 5:1. Los resultados son presentados en la Tabla 2. Conv. significa conversión de lactida en %.

Tabla 2

Ej.	t(h)	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
2.1	1	83	10	40	20	11	1	100
2.2	2	94	17	47	15	10	2	97
2.3	4	100	42	40	2	6	6	96
2.4	6	100	46	35	2	4	7	93
2.5	8	100	54	15	0	2	6	76
2.6	10	100	58	12	2	0	5	76

15

Los resultados indican que un tiempo de reacción más largo lleva a una mayor formación de AA.

Ejemplo 3

20 En este ejemplo es investigado el efecto del uso de diversas fuentes inorgánicas de bromuro. La reacción es llevada a cabo de la siguiente manera: son añadidos 400 mg (2,78 mmol) de lactida, 0,28 mmol de MBrx, 5,80 g (13,8 mmol) de bromuro de tetrafenilfosfonio, 222 mg (150 µl, 2,31 mmol) de ácido metanosulfónico y 7,50 g (6 ml, 62,4 mmol) de sulfolano a un matraz de reacción con barra agitadora magnética y son calentados a 175 °C (temperatura del baño de aceite) con conexión a una línea de nitrógeno atmosférico. Las muestras son tomadas después de 20 h. Los resultados son presentados en la Tabla 3.

Tabla 3: diversas fuentes inorgánicas de bromuro

Ej.	Br-fuente	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
3.1	CuBr	43,5	1,1	0,0	0,5	3,6	50,6
3.2	FeBr ₃	41,2	0,9	0,0	0,5	4,4	56,5
3.3	NiBr ₂	49,8	1,4	0,0	0,6	6,2	60,4
3.4	LiBr	48,4	1,0	0,0	0,5	6,7	58,7
3.5	MgBr ₂	46,4	0,8	0,0	0,6	8,2	57,6
3.6	AlBr ₃	36,4	0,0	0,0	0,8	11,2	50,7
3.7	FeBr ₂	32,7	0,8	0,0	0,4	4,8	61,7
3.8	ZnBr ₂	48,2	0,9	0,0	0,5	5,8	57,3

Ejemplo 4

- 5 En este ejemplo es investigado el efecto del uso de diversas fuentes de bromuro sin usar un ácido Brønsted adicional. La reacción es llevada a cabo de la siguiente manera: son añadidos 400 mg (2,78 mmol) de lactida, 0,28 mmol de MBx, 5,80 g (13,8 mmol) de bromuro de tetrafenilfosfonio y 7,50 g (6 ml, 62,4 mmol) de sulfolano a un matraz de reacción con barra agitadora magnética y son calentados a 175 °C (temperatura del baño de aceite) con conexión a una línea de nitrógeno atmosférico. Las muestras son tomadas después de 20 horas. Los resultados son presentados en la Tabla 4.
- 10 Tabla 4: diversas fuentes de bromuro sin ácido adicional

Ej.	Br-fuente	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
4.1	CuBr	8,6	6,9	10,6	0,4	0,0	77,8
4.2	FeBr ₃	29,6	4,4	0,5	0,5	0,6	66,3
4.3	NiBr ₂	7,0	5,0	8,9	0,3	0,0	60,7
4.4	LiBr	9,9	7,6	9,7	0,4	0,0	61,1
4.5	MgBr ₂	46,9	3,6	0,8	0,3	0,2	58,3
4.6	AlBr ₃	39,2	0,4	0,0	0,5	4,2	48,0
4.7	FeBr ₂	2,3	1,1	7,9	0,3	0,0	53,8
4.8	ZnBr ₂	7,9	6,3	9,1	0,4	0,0	62,7

- 15 Estos resultados muestran que, aunque en general los rendimientos del ácido acrílico son menores en ausencia de un ácido adicional, pueden ser obtenidos buenos rendimientos de ácido acrílico con diversas fuentes de bromuro en ausencia de un ácido adicional. Por ejemplo, el bromuro de magnesio y el bromuro de aluminio muestran buenos rendimientos de ácido acrílico, mientras que son formadas cantidades relativamente bajas de ácido 2-bromopropiónico (2BrPA) y ácido 3-bromopropiónico (3BrPA), en comparación con un proceso con la misma fuente de bromuro usando un ácido adicional (véase el experimento 3.5 y 3.6).

Ejemplo 5

- 20 En este ejemplo es investigado el efecto de la cantidad de ácido metanosulfónico usada en el sistema. Las pruebas son llevadas a cabo como es descrito en el Ejemplo 3, usando 0, 40, 80 y 160 moles % de ácido metanosulfónico, respectivamente, y bromuro de magnesio como fuente de bromuro. Las muestras son tomadas después de 20 horas. Los resultados han sido recopilados en la Tabla 5.

Tabla 5: diversas cantidades de ácido sulfónico de metilo

Ej.	Ácido sulfónico de metilo (mol %)	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
5.1	0	46,9	3,6	0,8	0,3	0,2	58,3
5.2	40	54,7	2,6	0,0	0,5	3,0	63,5
5.3	80	46,4	0,8	0,0	0,6	8,2	57,6
5.4	160	46,2	0,8	0,6	0,8	10,3	59,6

Estos resultados muestran que la cantidad óptima de ácido adicional es de aproximadamente 40 mol %.

Ejemplo 6

- 5 En este ejemplo es investigado el efecto de añadir ácido 2-bromopropiónico (2BrPA) o ácido 3-bromopropiónico (3BrPA) al sistema. En condiciones de reacción estos compuestos son descompuestos en ácido acrílico y HBr, que actúa como ácido fuerte. Las pruebas son llevadas a cabo como es descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción es de 150°C, el tiempo de reacción es de 16 horas. La relación entre la fuente de bromuro y lactida es de 5:1. La presión de reacción es de 5 MPa. Los resultados son presentados en la Tabla 6a para TBAB como fuente de bromuro y en la Tabla 6b para PPh4Br como fuente de bromuro. La cantidad de BrPA añadida se expresa como equivalentes calculados sobre la cantidad de lactida.
- 10

Tabla 6a: TBAB como fuente de bromuro

Ej.	BrPA (eq)	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
6.1	2BrPa (0,1)	39	0	4	45	0	0	111
6.2	2BrPa (0,5)	75	11	32	40	3	0	110
6.3	2BrPa (1,0)	99	27	40	17	14	6	106

Tabla 6b: PPh4Br como fuente de bromuro

Ej.	BrPA (eq)	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento ésteres	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
6.4	2BrPa (0,1)	61	10	24	15	3	0	91
6.5	2BrPa (0,5)	100	31	35	7	6	10	90
6.6	2BrPa (1,0)	100	27	28	9	10	19	93
6.7	3BrPa (0,5)	100	35	35	6	6	10	94
6.8	3BrPa (1,0)	100	39	21	7	6	21	94

- 15 Los resultados de las Tablas 6a y 6b muestran que el uso de 2BrPA y 3BrPA da buenos resultados en la fabricación de ácido acrílico a partir de lactida.

Ejemplo 7

- 20 Es investigado el efecto de diferentes tipos de ácidos. Las pruebas son llevadas a cabo como es descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción es de 150°C, el tiempo de reacción es de 16 horas. La relación entre la fuente de bromuro y lactida es de 5:1. La fuente de bromuro es PPh4Br. La presión de reacción es de 5 MPa. Es usado sulfolano como disolvente en una cantidad de 1 ml por gramo de fuente de bromuro. Los resultados son presentados en la Tabla

7. La cantidad de ácido es expresada en equivalentes calculados sobre lactida. TFA significa ácido trifluoroacético. LA significa ácido láctico.

Tabla 7: diferentes tipos de ácidos

Ej.	Ácido (eq)	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento LA	Esteres de rendimiento	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
7.1	TFA (0,5)	54	5	16	0	8	0	0	75
7.2	TFA (1,0)	78	10	29	0	17	3	0	80
7.3	oxálico (0,5)	61	0	0	10	37	0	0	85
7.4	oxálico (1,0)	76	0	0	21	41	0	0	86
7.5	H ₃ PO ₃ (0,5)	66	11	33	0	7	8	0	93
7.6	H ₃ PO ₃ (1,0)	97	23	49	0	1	7	2	85
7.7	acético (0,5)	32	0	0	3	10	0	0	81
7.8	acético (1,0)	32	0	0	2	10	0	0	80

- 5 A partir de la tabla 7 puede ser observado que los ácidos fuertes (pKa por debajo de 2,0) ácido trifluoroacético y ácido fosfónico dan lugar a la formación de ácido acrílico en las condiciones de este experimento, mientras que ácido oxálico y ácido acético no.

Ejemplo 8

- 10 En este experimento es investigada la influencia de la presencia de disolvente. Las pruebas son llevadas a cabo como es descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción es de 150°C, el tiempo de reacción es de 16 horas. La relación entre la fuente de bromuro y lactida es de 5:1. La fuente de bromuro es PPh₄Br. La presión de reacción es de 5 MPa. Es usado sulfolano como disolvente. Los resultados son presentados en la Tabla 5. La cantidad de disolvente es expresada como el volumen de sulfolano en ml dividido por la masa de PPh₄Br en gramos.

Tabla 8

Ej.	Disolvente (ml/g)	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Esteres de rendimiento	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
8.1	0,3	98	15	42	28	9	5	101
8.2	0,7	100	27	45	7	6	7	92
8.3	1,0	100	32	44	4	6	7	93
8.4	1,4	99	26	43	9	7	4	89
8.5	1,7	93	18	42	13	11	3	94

- 15 **Ejemplo 9**
- 20 En este ejemplo es investigada la eficacia del uso de una fuente de cloruro. La prueba es llevada a cabo como es descrito en el Ejemplo 1. La temperatura de reacción es de 150°C, el tiempo de reacción es de 16 horas. La fuente de cloruro es cloruro de tetrafenil fosfonio (PPh₄Cl). La relación entre la fuente de cloruro y lactida es de 5:1. La presión de reacción es de 5 MPa. Es usado sulfolano como disolvente en una cantidad de 1 ml por gramo de PPh₄Cl. El resultado es presentado en la tabla 9.

Tabla 9

Ej.	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento 2	Rendimiento ésteres*	Rendimiento 2CIPA	m.b.
9.1	86	9	25	26	23	96

A partir este ejemplo puede ser observado que el uso de una fuente de cloruro también produce ácido acrílico y el éster de ácido acrílico con ácido láctico.

5 **Ejemplo 10**

En este ejemplo es investigado el uso de ácido oligoláctico y ácido poliláctico como material de partida. Las propiedades del material de partida son presentadas en la Tabla 10a.

El equivalente de HOM con relación a las unidades LA significa la cantidad de ácido metanosulfónico en mmol dividida por la cantidad de polímero u oligómero en mmol multiplicada por el grado de polimerización.

- 10 El número promedio de unidades LA por molécula en la oligolactida es determinado mediante RMN. Son usados dos tipos de PLA, a saber, PLA fresco comercialmente disponible y un PLA en forma de artículos para compostaje.

Tabla 10a

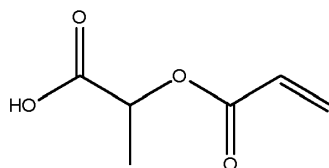
Sustrato	Peso molecular (g/mol)	Núm. promedio de unidades de LA por molécula	Número de unidades de LA por mmol en 100 mg de sustrato	Eq. de HOM con relación a las unidades de LA
lactida	144,13	2	1,39	0,42
ácido oligoláctico	853,2	11,6	1,36	0,43
PLA	>>853,2	>>11,6	1,39	0,42
cuchilla PLA	>>853,2	>>11,6	1,39	0,42

- 15 Los diversos sustratos son procesados de la siguiente manera: 100 mg de sustrato, 0,58 mmol de ácido metanosulfónico, 3,47 mmol de bromuro de tetrafenilfosfonio y 1,5 ml de sulfolano son colocados en un recipiente de vidrio equipado con una barra de agitación que fue introducido en un autoclave. La relación entre la fuente de bromuro y las unidades de lactida es de 2,5-2,6 en todos los experimentos. El autoclave es cerrado y presurizado con 5 MPa de N₂, y es calentado usando un manto calefactor bajo agitación a una temperatura de 150°C durante 16 horas de tiempo de reacción. Una vez completada la reacción, el autoclave es colocado en un baño de hielo durante 30 minutos, antes de ser ventilado y abierto. Los resultados son presentados en la Tabla 10b.

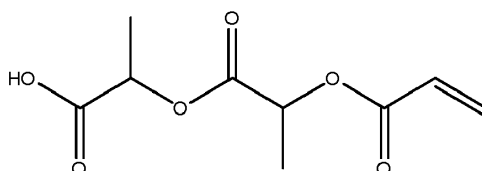
Tabla 10b

Ej.	Sustrato	Conv.	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento C3	Rendimiento LA	Rendimiento oligo	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
10.1	lactida	100	32	44	0	0	26	6	7	93
10.2	oligo-LA	/	23	27	11	7	27	7	4	87
10.3	PLA	/	24	26	16	5	32	8	5	93
10.4	PLA reciclado	/	25	26	15	3	30	6	5	86

En la Tabla 10b, / significa no determinado. C2 y C3 significan los siguientes compuestos. C2 es el éster de ácido acrílico con ácido láctico. C3 es el éster del ácido acrílico con un dímero de ácido láctico.



C2



C3

- 5 A partir de la Tabla 10b puede ser observado que no sólo lactida sino también ácido oligoláctico y ácido poliláctico pueden servir como material de partida en la producción de ácido acrílico y el éster de ácido acrílico con ácido láctico a través del proceso de acuerdo con la invención.

Ejemplo 11

- 10 En este experimento es investigado el efecto de las condiciones de presión. En los experimentos en el autoclave son usados 0,69 mmol de lactida (100 mg), 0,58 mmol de ácido metanosulfónico, 3,47 mmol de bromuro de tetrafenilfosfonio (1,49 g) y 1,5 ml de sulfolano. Para las reacciones en el reactor de Schlenk y los matraces, las cantidades son duplicadas. Los resultados son presentados en la Tabla 11.

Tabla 11

Ej.	Configuración	t (h)	T (°C)	P (MPa)	Rendimiento AA	Rendimiento C2	Rendimiento oligo	Rendimiento 2BrPA	Rendimiento 3BrPA	m.b.
11.1	autoclave	16	150	5	32	44	26	6	7	93
11.2	autoclave	16	150	<0,5	35	39	25	5	6	90
11.3	autoclave	4	175	5	42	40	22	6	6	96
11.4	autoclave	6	175	5	46	35	19	4	7	93
11.5	autoclave	10	175	5	58	12	8	0	5	76
11.6	Schlenk	5	175	atm	58	25	15	4	7	97
11.7	matraz de reactor	3	175	atm	38	42	24	5	7	95

- 15 En el autoclave la presión de 5 MPa es obtenida llevando el autoclave a la presión indicada a temperatura ambiente. A la temperatura de reacción la presión es mayor que 6 Mpa. En el Ejemplo 8.2, el autoclave no está presurizado. Es cerrado a temperatura ambiente y es calentado a la temperatura de reacción. La presión en el autoclave a la temperatura de reacción es de aproximadamente 0,3 MPa. En el reactor de Schlenk y en el matraz de reactor, la presión es atmosférica. Este ejemplo muestra que la presión no es crítica para obtener ácido acrílico.

20 Ejemplo 12

- 25 En este ejemplo, la fabricación de ácido acrílico a partir de lactida en una configuración por destilación reactiva es investigada de la siguiente manera: 400 mg de lactida (2,78 mmol), 150,2 microlitros de ácido metanosulfónico (2,31 mmol), 5,82 gramos de bromuro de tetrafenilfosfonio (13,9 mmol) y 6 ml de sulfolano son introducidos en un matraz de fondo redondo. El matraz es conectado a un matraz de recolección, y el conjunto tiene por base un aparato de kugelrohr. La mezcla de reacción es llevada a 175°C para iniciar la destilación reactiva en la que el ácido acrílico formado es destilado al segundo matraz. La reacción es llevada a cabo durante 4 horas a presión atmosférica bajo argón. El matraz de recolección es mantenido a 0°C. Después de la reacción, el contenido del matraz del reactor fue analizado y ha sido descubierto que contiene 42 mg de ácido acrílico (11% de rendimiento). El contenido del matraz de recolección fue analizado y ha sido descubierto que contiene 84 mg de ácido acrílico (22% de rendimiento).

REIVINDICACIONES

1. Proceso de preparación de ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico a partir de un oligómero o polímero de ácido láctico, que comprende las etapas de
 - 5 a. llevar una mezcla de reacción que comprenda el oligómero o polímero de ácido láctico a condiciones de reacción para formar ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico, comprendiendo la mezcla de reacción una fuente de haluros seleccionada de una fuente de bromuro y/o una fuente de cloruro y opcionalmente un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y compuestos que bajo las condiciones de reacción sean descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0, comprendiendo la mezcla de reacción menos que 1 % en peso de agua, y
 - 10 b. mantener la mezcla de reacción bajo condiciones de reacción durante un tiempo suficiente para producir ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico y ácido láctico.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción no comprende un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y compuestos que en condiciones de reacción son descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0.
- 15 3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la mezcla de reacción comprende bromuro de aluminio y/o bromuro de magnesio como una fuente de haluros.
4. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla que reacciona comprende un ácido seleccionado del grupo de ácidos con un pKa de como máximo 2,0 y compuestos que en condiciones de reacción son descompuestos bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 2,0.
- 20 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la fuente de haluros comprende una sal de haluro orgánico, en particular una sal que comprende un átomo de fósforo o nitrógeno con carga positiva y un ión cloruro o bromuro con carga negativa.
6. Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la fuente de haluros es seleccionada del grupo de sales de haluro de organofosfonio, sales de haluro de imidazolio, sales de haluro de piridinio, sales de haluro de organoamonio y sales de haluro de pirrolidinio.
- 25 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la fuente de haluros comprende un haluro inorgánico seleccionado del grupo de KBr, NaBr, CuBr, FeBr₂, FeBr₃, NiBr₂, LiBr, MgBr₂, AlBr₃ y ZnBr₂.
8. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 y 4-7, en el que un ácido es usado con un pKa de como máximo 1,5, en particular como máximo 1,0, preferentemente un ácido orgánico.
- 30 9. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 y 4-8, en el que es usado un compuesto que en condiciones de reacción es descompuesto bajo la formación de un ácido con un pKa de como máximo 1,5, en particular como máximo 1,0, siendo seleccionado el compuesto en particular de ácido 2-bromopropiónico y/o ácido 3-bromopropiónico.
- 35 10. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el contenido de agua de la mezcla de reacción es menor que 0,5 % en peso, en particular menor que 0,1 % en peso.
11. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar entre la fuente de halógeno y el oligómero o polímero de ácido láctico, calculada como lactida, oscila entre 10:1 y 0,1:1, en particular entre 10:1 y 0,5:1.
- 40 12. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 y 4-11, en el que la relación molar entre el ácido y el oligómero o polímero de ácido láctico, calculada como lactida, oscila entre 0,01:1 y 1:1, en particular entre 0,1:1 y 0,5:1, más en particular entre 0,3:1 y 0,6:1.
13. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla de reacción además comprende un disolvente, en particular un disolvente polar aprótico.
- 45 14. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la temperatura de reacción es generalmente de al menos 20°C, en particular de al menos 50°C, más en particular de al menos 100°C, y/o de como máximo 400°C, en particular de como máximo 300°C, más en particular de como máximo 250°C, preferentemente entre 125 y 225°C.
15. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que es operado de manera tal que el rendimiento de ácido acrílico sea maximizado.
- 50 16. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, que se es operado manera de tal que el rendimiento del éster de ácido acrílico y ácido láctico sea maximizado.

17. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que ácido acrílico y/o el éster de ácido acrílico con ácido láctico es recuperado de la mezcla de la reacción durante o después de la reacción, por ejemplo, a través de destilación o extracción.
 18. Proceso de acuerdo con la reivindicación 17, que es llevado a cabo en la forma de un proceso de destilación reactiva en el que ácido acrílico es destilado de la mezcla de reacción durante la reacción.
- 5