

333638



MEMORIA DESCRIPTIVA  
para solicitar  
P A T E N T E D E I N V E N C I O N  
en  
E S P A Ñ A  
por VEINTE años

a nombre de LONZA S.A., entidad suiza, establecida en  
Gampel/Valais (Dirección: Basilea), Suiza, por:  
"UN PROCEDIMIENTO PARA LA FABRICACION CONTINUA DE ACIDO  
METACRILICO"

---

El invento se refiere a la fabricación de ácido metacrílico a partir de ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico y de sus derivados.

Es ya conocido el obtener ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico mediante oxidación de isobutileno con tetraóxido de dinitrógeno en ácido nítrico como disolvente, o en una mezcla de ácido nítrico y ácido acético en calidad de disolvente. En ambos casos se produce una mezcla de ácido  $\alpha$ -hidroxi-isobutírico y sus derivados, los ácidos  $\alpha$ -nitroisobutírico y  $\alpha$ -( $\alpha$ -hidroxiisobutiroxi)-isobutírico. Es-



ta mezcla se halla disuelta en el disolvente.

Para su tratamiento ulterior a efectos de la obtención de ácido metacrílico, era necesario hasta ahora transformar los derivados en el ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico libre, y aislar este ácido.

5

La propietaria de la patente dispone de dos procedimientos para la fabricación de ácido metacrílico y ésteres del ácido metacrílico a partir de los compuestos correspondientes del ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico. Conforme a uno de los procedimientos, el ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico es transformado en ácido metacrílico en presencia de ácidos carboxílicos prácticamente no descarboxilantes en las condiciones de la reacción, con un punto de ebullición superior a 180°C en la fase líquida, mediante calentamiento a 180 - 320°C.

10

15

De acuerdo con el otro procedimiento se deshidrata el ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico a temperaturas de por lo menos 160°C. en presencia de compuestos de reacción básica.

20

El invento se ha propuesto transformar el producto de la reacción obtenido en la oxidación de isobutileno con tetraóxido de dinitrógeno en presencia de ácido nítrico, mezcla que contiene ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico y sus derivados, bien sea en ácido nítrico como disolvente, o bien en una mezcla de ácido nítrico y ácido acético, directamente en ácido metacrílico y en un ciclo de trabajo continuo.

25

Este problema se resuelve conforme al invento, esencialmente, separando de la mezcla de reacción el ácido nítrico libre, calentando el residuo, disuelto en ácido

30



acético a temperaturas de preferentemente 250 - 280°C, en un medio de reacción orgánico polar, caldeado a temperaturas de al menos 160°C y cuyo punto de ebullición es superior a 160°C, y extrayendo continuamente del medio de reacción el ácido metacrílico producido.

La temperatura de la reacción, no obstante, se puede elegir también más elevada, por ejemplo, 300 - 320°C, si se emplea un medio de reacción adecuado, por ejemplo un medio de reacción a base de anhídrido del ácido naftálico y éster metílico del ácido ftálico.

Cuando la mezcla de partida para la oxidación no contiene ácido acético, se puede agregar éste a la mezcla de la reacción antes de la separación del ácido nítrico libre. Ahora bien, es asimismo posible agregar ácido acético al residuo una vez extraído el ácido nítrico.

El ácido acético empleado debe tener convenientemente una concentración de 95 - 100%.

Es sustancial que estén presentes ácido acético y un medio polar de reacción. Parece ser que en un medio de reacción con una polaridad más alta, la actividad es más intensa que en presencia de un medio de reacción de polaridad menor.

Como medios de reacción polares, son apropiados los compuestos que, además de átomos de C y H, contienen también heteroátomos tales como O, S ó N, y poseen un punto de ebullición superior a 160°C, preferentemente superior a 200°C. Tales compuestos son, por ejemplo, los ácidos carboxílicos mono o polibásicos, tales como el ácido esteárico, el naftálico, el ftálico, el succínico, el glutárico y el maleico; sus derivados funcionales, tales como sus



anhidridos, sus ésteres y sus amidas;

5 asimismo derivados polietilenoxídicos o compues-  
tos estéricos con el correspondiente punto de ebullición,  
tales como el éter trietilenglicoldibutílico, el éter te-  
traetilenglicoldimetílico, los ácidos éterdicarboxílicos,  
tal como el ácido  $\alpha, \alpha'$ -diisopropiléterdicarboxílico, de-  
rivados de los ácidos eterdicarboxílicos y el éster  $\alpha, \alpha'$ -  
diisopropiléterdimetílico.

10 Los compuestos del medio de reacción pueden ser  
aplicados por sí solos o mezclados.

Ha demostrado ser especialmente favorable llevar  
a cabo la reacción en presencia de catalizadores. Como ta-  
les son apropiados compuestos de reacción básica, tales co-  
mo, por ejemplo, óxidos, hidróxidos, carbonatos, carboxila-  
15 tos, acetatos y alcoholatos de metales alcalinos y alcali-  
notérreos, asimismo aminas y fosfinas, y también compuestos  
de reacción neutra de metales alcalinos y alcalinotérreos,  
tales como nitratos, sulfatos. Preferentemente se emplean  
compuestos sódicos.

20 La concentración del catalizador en la mezcla de  
la reacción depende de la velocidad de paso del ácido  $\alpha$ -hi-  
droxiisobutírico y de sus derivados. Preferentemente se em-  
plean para una velocidad de paso de 1 mol de ácido  $\alpha$ -hidro-  
xiisobutírico y de sus derivados a la hora, 0,05 a 1,0 mo-  
25 les de catalizador por cada mol de ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutiri-  
co y de sus derivados.

De acuerdo con el procedimiento del invento, se  
extrae de las mezclas de la reacción obtenidas en la oxi-  
dación de isobutileno con tetraóxido de dinitrógeno en áci-  
do nítrico o en mezclas de ácido acético y ácido nítrico -  
30



como disolvente, el ácido nítrico libre - preferentemen-  
te en forma lo más cuantitativa posible - mediante desti-  
lación. Vestigios de ácido nítrico libre no estorban el  
procedimiento.

5 El residuo de la destilación, que contiene áci-  
do  $\alpha$ -hidroxiisobutírico y sus derivados, a saber, ácido  
 $\alpha$ -nitratoisobutírico y ácido  $\alpha$ ( $\alpha$ -hidroxiisobutiroxi) -  
isobutírico, puede presentarse, según los disolventes em-  
pleados en la oxidación del isobutileno (ácido nítrico o  
10 mezclas de ácido nítrico y ácido acético), en forma sólida,  
pastosa o líquida, Si la oxidación del isobutileno se lle-  
vó a cabo, por ejemplo, en una mezcla de ácido acético y -  
ácido nítrico, entonces se extrae en la destilación el -  
ácido nítrico como mezcla azeotrópica con el ácido acéti-  
15 co, obteniéndose entonces el residuo de la destilación, -  
cuando la mezcla original de disolventes a base de ácido  
acético y ácido nítrico presenta aproximadamente la compo-  
sición de la mezcla azeotrópica, en forma sólida o pastosa.  
Este residuo se disuelve entonces en ácido acético, y esta  
20 solución se hace reaccionar de nuevo. La cantidad precisa  
de ácido acético depende de la solubilidad del residuo en  
ácido acético. En la mayoría de los casos se precisan por  
lo menos 10% de ácido acético, con relación al residuo. -  
El límite superior depende de consideraciones económicas.  
25 Con ventaja se disuelve en 50 - 400% de ácido acético. -  
Si la mezcla de disolventes en la oxidación del isobutile-  
no estaba constituida por un exceso de ácido acético, en-  
tonces el residuo de la destilación se obtiene en forma -  
líquida, como solución acética, y puede ser hecha reaccio-  
30 nar directamente.



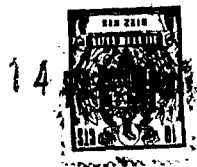
Otra posibilidad estriba en fijar el ácido nítrico libre mediante un compuesto de reacción básica, que al mismo tiempo puede actuar como catalizador. Ahora bien, este método tiene un cierto inconveniente, puesto  
5 que se requieren cantidades relativamente grandes de com  
puesto de reacción básica.

El ácido metacrílico formado es extraído conti  
nuamente del medio de reacción mediante destilación, jun  
to con el ácido acético.

10 Para facilitar la extracción del ácido metacrí  
lico formado, se puede emplear adicionalmente un agente  
de arrastre, por ejemplo, un gas inerte o un disolvente  
orgánico de bajo punto de ebullición.

15 Para evitar la polimerización del ácido meta-  
crílico, se recomienda la adición de inhibidores, tales  
como indulina, pirocatuquina, hidroquinona, éter monome-  
tílico de hidroquinona, azul de metileno, etc.

El procedimiento del invento puede, en princi-  
pio, ser llevado a cabo también de manera discontinua.  
20 Ahora bien, prácticamente debe desecharse un trabajo dis  
continuo por dos motivos. Uno de los motivos estriba en  
que los rendimientos en un trabajo discontinuo son aproxi  
madamente 30  $\approx$  40% inferiores a los obtenidos en un tra-  
bajo continuo. El otro motivo reside en que al trabajar  
25 de manera discontinua, existe el peligro de explosión, -  
debido a formarse ácido nítrico como consecuencia de la  
presencia de ácido nitratoisobutírico. Por este motivo -  
tiene también especial importancia la presencia de com-  
puestos de reacción básica o la realización de la reac-  
30 ción en un medio básico a neutro.



14

Prácticamente no puede considerarse otro disolvente que no sea el ácido acético, puesto que otros disolventes, por ejemplo, alcohol, ácido fórmico, ácidos carboxílicos superiores y compuestos aromáticos, no son estables frente al ácido nítrico. El ácido acético, por el contrario, es estable frente al ácido nítrico.

### E J E M P L O S

10 1º. En un matraz de cuatro bocas de 250 ml, provisto de termómetro, refrigerante a reflujo, agitador y tubo de entrada de gas, se introdujeron 100 g de una mezcla consistente en 65 g de ácido acético glacial y 35 g de ácido nítrico (al 100%), y bajo refrigeración por hielo a 15 0 a 5°C, se hicieron entrar 0,527 moles (48,5 g) de  $N_2O_4$ . A continuación se introdujeron 0,189 g de isobutileno (10,6 g). La velocidad de la adición del gas se eligió de tal modo, que la temperatura no pasó de 25°C. Después de la absorción del isobutileno, se calentó durante 1 hora a 20 65°C, con lo que escapó la cantidad principal de los óxidos de nitrógeno. Como la reacción de la oxidación discurre de manera exotérmica, se produjo en ocasiones un calentamiento hasta casi 100°C, de modo que fué preciso refrigerar de vez en cuando. Después de agregarse 6,8 moles de agua, se 25 calentó nuevamente durante 2 horas a 80°C. Para extraer la mezcla de disolventes, se sometió el producto de la reacción, transparente y de color amarillo débil, a una destilación al vacío (1 mm Hg), en la que la temperatura del baño no ascendió a más de 100°C. Primeramente destila a entre 30 28 y 44°C la mezcla azeotrópica de ácido acético y ácido



3 ENE 1948

nítrico, y después el ácido acético puro. El residuo de la destilación fué disuelto en ácido acético glacial en la proporción de aproximadamente 1 : 3, y a continuación se pirolizó, agitando, mediante la incorporación lenta en un baño de reacción calentado a 240 - 260°C, consistente en 60,0 g de anhídrido de ácido ftálico, 60,0 g de dimetilftalato, 1,5 g de NaOH y 0,6 g de pirocatequina, extra<sup>5</sup>yéndose al mismo tiempo mediante destilación el ácido metacrílico que se forma, mezclado con ácido acético, En el producto destilado, y mediante la adición de bromo, se comprobó la existencia de ácido metacrílico en un rendimiento de 83,3%, calculado a base del isobutileno empleado. <sup>10</sup>

2º. La mezcla de residuo de la destilación y ácido acético glacial obtenida como en el ejemplo 1º, fué pirolizada en un baño de reacción consistente en 60,0 g de anhídrido de ácido glutárico, 40,0 g de dimetilftalato, 1,5 g de sosa cáustica como catalizador, y 0,6 g de pirocatequina, a una temperatura de 250 a 260°C, extrayéndose al mismo tiempo, mediante destilación, el ácido metacrílico formado, mezclado con ácido acético. En el producto destilado se halló un rendimiento de ácido metacrílico de 82,2%, calculado a base del isobutileno empleado. <sup>15</sup>

3º. Este ejemplo muestra el efecto del agua en el ácido acético. La oxidación del isobutileno con tetraóxido de dinitrógeno, se llevó a cabo lo mismo que en el ejemplo 1º. Después de la adición de 70 g de ácido acético (al 96%), se destiló al vacío (1 mm Hg) y a una temperatura de baño no superior a 100°C, la mezcla de la reacción - <sup>20</sup>



5 existente después de la oxidación, extrayéndose primera-  
mente la mezcla azeotrópica de ácido acético y ácido ní-  
trico. La destilación fué interrumpida una vez que se ha-  
bía destilado ya más de la mitad de la cantidad de disol-  
vente existente al comienzo de la destilación. El residuo  
de la destilación, consistente en ácido - hidroxisobuti-  
rico y sus derivados y disuelto en ácido acético, se piro-  
lizó a 280°C en un baño consistente en 60 g de ácido és-  
teárico, 2,0 g de sosa cáustica y 0,3 g de hidroquinona  
10 e indulina respectivamente, en calidad de inhibidores.  
Resultó un rendimiento de ácido metacrílico de 62%, con re-  
lación al isobutileno empleado.

15 4ª. Fueron llevados a cabo sucesivamente tres oxida-  
ciones conforme al ejemplo 1ª, cada vez con 0,189 moles de  
isobutileno. Los residuos de la destilación producidos en  
las diversas oxidaciones, disueltos cada uno de ellos des-  
pués de la destilación en el vacío en 65 g de ácido acéti-  
co glacial, fueron pirolizados sucesivamente a 260°C me-  
20 diante el mismo baño de reacción, consistente en 90 g de  
éter tetraetilenglicoldimetílico, 6,6 g de acetato sódico  
anhidro como catalizador, y 1,0 g de pirocatequina como -  
inhibidor de la polimerización, destilándose al mismo -  
tiempo el ácido metacrílico que se forma, mezclado con -  
25 ácido acético. En el producto destilado se determinó el -  
ácido metacrílico mediante el índice de bromo. Se obtuvo  
un rendimiento de 85%, con relación al isobutileno emplea-  
do. La preparación siguiente proporcionó un rendimiento -  
de 88,2%. El baño de reacción puede ser utilizado todavía  
30 otras muchas veces, sin que pierda su actividad.



La presente solicitud que corresponde a la presentada en Suiza, con fecha 25 de Noviembre de 1965, bajo el número 16243/65, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10

1.- Un procedimiento para la fabricación continua de ácido metacrílico a partir de la mezcla de la reacción obtenida en la oxidación de isobutileno con tetraóxido de dinitrógeno en presencia de ácido nítrico y que contiene ácido  $\alpha$ -hidroxiisobutírico y sus derivados, caracterizado porque se extrae de la mezcla de reacción el ácido nítrico libre y se calienta el residuo, disuelto en ácido acético, en un medio de reacción orgánico polar, calentado a temperaturas de por lo menos 160°C y cuyo punto de ebullición es superior a 160°C, extrayéndose continuamente del medio de reacción el ácido metacrílico formado.

15

20

25

2.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se parte de una mezcla de reacción que contiene ácido acético procedente de la oxidación.

3.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el ácido acético se



agrega al residuo antes de la incorporación al medio de reacción.

4.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque calienta a temperaturas de 250 a 280°C.

5.- Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se emplea como medio de reacción polar compuestos que hierven a más de 160°C y que, además de átomos de C y H, contienen también heteroátomos tales como O, S, N.

6.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de compuestos de reacción básica, en calidad de catalizadores.

7.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de compuestos de los metales alcalinos, en calidad de catalizadores.

8.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de compuestos de los metales alcalinotérreos, en calidad de catalizadores.

9.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en un medio de básico a neutro, en presencia de iones nitrato.

10.- Un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque la reacción se lleva a cabo en presencia de inhibidores de la polimerización.



11.- Un procedimiento para la fabricación continua de ácido metacrílico.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y para los fines que se han especificado.

La presente Memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 3 ENE 1967

P.A.

Alberto de Elz  
Ezquerro