

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 22.12.89.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 28.06.91 Bulletin 91/26.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société Anonyme dite NORSOLOR  
— FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Hess Raymond et Lacroix Christian.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Chaillot.

⑤4 Procédé de purification du (méth)acrylate de glycidyle.

⑤7 Procédé de purification du (méth)acrylate de glycidyle  
par distillation.

Ce procédé de purification par distillation du (méth)acrylate de glycidyle contenant des impuretés légères et des impuretés lourdes, est caractérisé par le fait que: dans une première étape, on conduit une distillation du (méth)acrylate de glycidyle à purifier en présence d'un premier solvant capable de former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec les impuretés légères et l'épichlorhydrine, de façon à obtenir une fraction de tête qui est constituée par un hétéroazéotrope solvant-produits légers; et dans une deuxième étape, on soumet le (méth)acrylate de glycidyle ainsi débarrassé des produits légers à une distillation en présence d'un second solvant capable de former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec le (méth)acrylate de glycidyle, de façon à obtenir une fraction de tête constituée par le (méth)acrylate de glycidyle pur recherché, ainsi débarrassé des impuretés lourdes, lesdits solvants étant, au cours de ces deux distillations, présents dans toute la zone de distillation, y compris le bouilleur.

FR 2 656 305 - A1

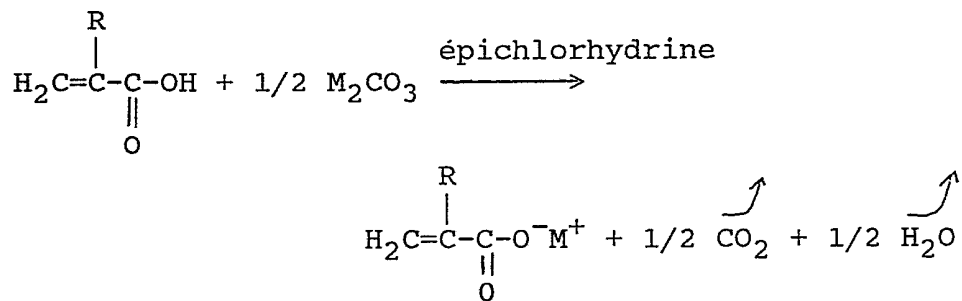


PROCEDE DE PURIFICATION DU (METH)ACRYLATE DE GLYCIDYLE

La présente invention porte sur un procédé de purification des méthacrylate et acrylate de glycidyle. Ces composés sont des intermédiaires de synthèse intéressants de par leur double liaison de monomère acrylique polymérisable et de par leur fonction époxy.

Les méthacrylate et acrylate de glycidyle (désignés ci-après respectivement par les abréviations MAGLY et AGLY) sont obtenus, d'une manière générale, par les deux étapes réactionnelles suivantes :

- (a) la neutralisation des acides respectivement méthacrylique et acrylique par une base, telle qu'un carbonate ou hydrogénocarbonate alcalin anhydre, avec l'épichlorhydrine comme solvant, ce qui conduit au sel d'acide solide, lequel reste en suspension dans l'épichlorhydrine, avec dégagement de dioxyde de carbone et d'eau, selon le schéma réactionnel ci-après (mettant en jeu un carbonate de métal alcalin) :



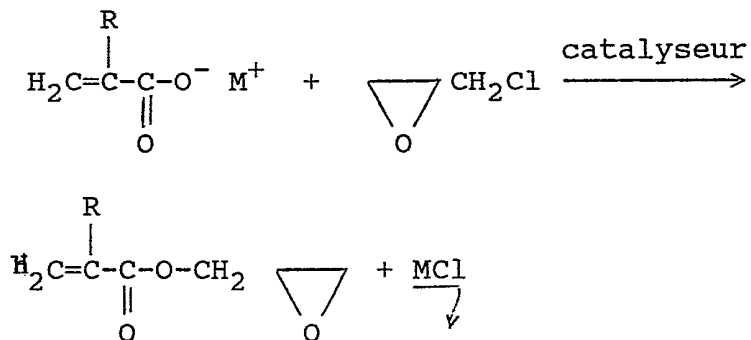
(R = H, CH<sub>3</sub>) (M = métal alcalin)

On conduit la réaction avec un excès du carbonate par rapport à l'acide de départ, dans un réacteur du type Grignard, agité et chauffé à une température d'environ 90-100°C. A titre d'exemple, on utilise un mélange réactionnel avec un rapport molaire épichlorhydrine/carbonate/acide (méth)acrylique de l'ordre de 6/0,7/1. L'eau formée lors de la neutralisation est éliminée au

fur et à mesure de sa formation par distillation hétéroazéotropique du mélange eau-épichlorhydrine, de manière à éviter les réactions secondaires entre l'eau et l'épichlorhydrine. On condense l'hétéroazéotrope, on le décante à la température ambiante, on soutire la phase aqueuse supérieure, et on recycle l'épichlorhydrine dans le réacteur, pour obtenir un sel d'acide restant en suspension, afin d'éviter l'obtention de mélanges pâteux très chargés en sels d'acides.

(b) la réaction du sel d'acide avec l'épichlorhydrine après introduction, comme catalyseur, d'un sel d'ammonium quaternaire, comme le chlorure de triméthylbenzylammonium, le chlorure de triéthylbenzylammonium, le chlorure de tétraméthylammonium et le bromure de tétraméthylammonium ou une amine tertiaire, comme la triéthylamine, la tributylamine, la triphénylamine, la diméthylaniline ou la pyridine.

Le schéma réactionnel d'ensemble est le suivant :



Pour conduire cette étape, on introduit le catalyseur directement dans le mélange obtenu à la première étape, qui comporte le sel d'acide formé, le solvant (qui est dorénavant un réactif), et l'excès de carbonate de départ, la température étant de l'ordre de 95-100°C.

Le sel MCl précipite, et il se forme le MAGLY ou l'AGLY qui sont liquides. Le mélange réactionnel final brut contient, en suspension, des sels solides, à savoir

l'excès de carbonate de sodium de départ et le MCl formé qui sont séparés, par exemple, par filtration. Le mélange réactionnel brut filtré a notamment la composition suivante :

5	Epichlorhydrine .....	70-80%	en poids		
	MAGLY ou AGLY .....	15-25%	"	"	
	Impuretés lourdes (ayant un point d'ébullition > celui du (M)AGLY) ...	2-5%	"	"	
10	Impuretés légères (ayant un point d'ébullition < celui du (M)AGLY) ...	1-2%	"	"	

15 Pour purifier le MAGLY ou l'AGLY, de façon classique, on soumet le mélange réactionnel brut filtré à une distillation fractionnée en discontinu pour séparer les impuretés légères et l'épichlorhydrine (étêtage), puis les impuretés lourdes (équeutage).

20 Le problème qui se pose alors est celui de la polymérisation du MAGLY ou de l'AGLY, laquelle peut se produire dès que la température atteint au moins 70°C dans le bouilleur. La polymérisation présente l'inconvénient d'une part, d'encrasser tout l'appareillage, ce qui conduit à l'arrêt de l'installation, d'autre part, de provoquer une perte en produit. Cette polymérisation est liée à la

25 température, à la durée pendant laquelle cette température a été appliquée, ainsi qu'à l'addition ou non d'au moins un inhibiteur de polymérisation. Pour résoudre ce problème, on peut abaisser la température et/ou diminuer le temps de séjour dans le bouilleur. Pendant la distillation, la température augmente et on diminue progressivement la

30 pression pour maintenir la température constante au niveau du bouilleur. Généralement, en fin de distillation de l'épichlorhydrine (étêtage), la pression absolue est de l'ordre de  $1,33 \times 10^2$ - $2,66 \times 10^3$  Pa (1-20 mmHg) pour ne pas dépasser 100°C. Comme mentionné dans DE-A-3 126 943 et FR-A-2 286 823.

35 Par ailleurs, comme indiqué ci-dessus, on introduit, dans le bouilleur et en tête de la colonne à

distiller, au moins un inhibiteur de polymérisation, tel que l'hydroquinone, l'éther méthylique de l'hydroquinone ou la phénothiazine, qui sont efficaces en présence d'air, lequel est introduit en continu dans le bouilleur.

5 Malgré toutes ces précautions, d'une part, on n'empêche pas totalement les problèmes de polymérisation du MAGLY ou de l'AGLY dans le bouilleur, et, d'autre part, la teneur en épichlorhydrine dans le bouilleur après étêtage est toujours supérieure ou égale à 0,2%, c'est-à-dire trop  
10 élevée.

Pour distiller le MAGLY ou l'AGLY, en technique habituelle, la pression absolue dans le bouilleur est de l'ordre de  $1,33 \times 10^2$ - $6,65 \times 10^2$  Pa (1-5 mmHg), comme  
15 indiqué dans les Exemples de la demande de brevet allemand DE-A-3 126 943. L'obtention d'un vide poussé est une opération industriellement très contraignante et nécessite l'utilisation d'une installation parfaitement étanche. De même, le vide obtenu dans le bouilleur est également limité par les pertes de charge de la colonne à distiller.

20 Par ailleurs, lors de l'équetage du MAGLY ou de l'AGLY, l'épuisement du résidu lourd dans le bouilleur est également limité par les risques de polymérisation dès que la température dans le bouilleur atteint au moins 70°C environ.

25 Pour résoudre ces difficultés, il est proposé, conformément au brevet CA-A-986 126, d'introduire un gaz inerte en pied de colonne de distillation de l'épichlorhydrine, de telle sorte que les traces d'épichlorhydrine restantes soient entraînées par le gaz inerte. D'une  
30 part, l'introduction d'un tel gaz inerte est incompatible avec la présence d'un inhibiteur de polymérisation, et d'autre part, il sort de l'installation des gaz pollués par des traces d'épichlorhydrine, qui sont très difficiles à purifier. L'épichlorhydrine est un produit toxique, dont  
35 les teneurs résiduelles dans le MAGLY ou l'AGLY devraient, de préférence, ne pas dépasser 100 ppm. Ainsi, le procédé

selon le brevet CA-A-986 126 permettrait de résoudre le problème de l'épichlorhydrine résiduelle - ce, malgré d'autres difficultés, à savoir installations compliquées ou polluantes - mais, en aucun cas, il ne résout le problème  
5 lié à la polymérisation du MAGLY ou de l'AGLY.

La Société déposante a donc développé un nouveau procédé de purification du MAGLY ou de l'AGLY faisant intervenir des distillations hétéroazéotropiques de l'épichlorhydrine purs du MAGLY ou de l'AGLY, qui  
10 affranchissent des difficultés précédemment décrites.

La présente invention a donc pour objet un procédé de purification par distillation du (méth)acrylate de glycidyle contenant des impuretés légères et des impuretés lourdes, caractérisé par le fait que :

- 15 - dans une première étape, on conduit une distillation du (méth)acrylate de glycidyle à purifier en présence d'un premier solvant capable de former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec les impuretés légères et l'épichlorhydrine, de façon à obtenir une fraction de  
20 tête qui est constituée par un hétéroazéotrope solvant-produits légers ; et
  - dans une deuxième étape, on soumet le (méth)acrylate de glycidyle ainsi débarrassé des produits légers à une distillation en présence d'un second solvant capable de former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec  
25 le (méth)acrylate de glycidyle, de façon à obtenir une fraction de tête constituée par le (méth)acrylate de glycidyle pur recherché, ainsi débarrassé des impuretés lourdes,
- 30 lesdits solvants étant, au cours de ces deux distillations, présents dans toute la zone de distillation, y compris le bouilleur.

Conformément à un premier mode de réalisation, le procédé est conduit en discontinu en éliminant, en première  
35 étape, la fraction de tête constituée par l'hétéroazéotrope premier solvant-produits légers, puis en recueillant le

(méth)acrylate de glycidyle en seconde étape.

Conformément à un second mode de réalisation, le procédé est conduit en continu dans deux colonnes à distiller distinctes.

5 De façon préférée, le solvant capable de former un azéotrope est l'eau à chacune des distillations.

Dans les deux modes de réalisation (continu ou discontinu), on peut conduire une étape préliminaire d'élimination, par distillation sous pression réduite, d'une  
10 partie prépondérante de l'épichlorhydrine,

- à une température suffisamment faible pour qu'aucune polymérisation du (méth)acrylate de glycidyle n'ait lieu, par exemple ne dépassant pas 70°C environ, ou bien

15 - suivant une voie préférée, de façon continue, en choisissant un bouilleur à court temps de séjour, tel qu'un évaporateur à film mince, un évaporateur à film raclé, ou un évaporateur à film tombant, pour lesquels les temps de séjour sont inférieurs à une minute.

20 Conformément à cette seconde voie, on peut opérer à des niveaux de température d'au moins 80°C environ, et pouvant aller jusqu'à 130°C environ.

Lors des étapes d'étêtage et d'équeutage, réalisées en présence d'eau comme solvant, la polymérisation  
25 du (méth)acrylate de glycidyle est évitée et le résidu lourd parfaitement épuisé, en opérant sous une pression absolue comprise entre environ  $2,66 \times 10^3$  et  $1,01 \times 10^5$  Pa (20 et 760 mmHg), et préférentiellement entre  $1,33 \times 10^4$  et  $3,99 \times 10^4$  Pa (100 et 300 mmHg), qui permet de fixer les  
30 températures entre 40 et 85°C.

En outre, il est souhaitable qu'à chacune des étapes de distillation (étape préliminaire et première et seconde étapes), on introduise au moins un inhibiteur de polymérisation, par exemple, du type mentionné dans le  
35 préambule de cette description, en quantité équivalente à 10-1000 ppm par rapport au (méth)acrylate de glycidyle,

ainsi qu'un flux d'air compris entre 0,1-10 normaux litres par kilogramme de (méth)acrylate de glycidyle distillé.

Enfin, on peut vaporiser sous un vide poussé de  $1,33 \times 10^3$  à  $2,66 \times 10^3$  Pa (10 à 20 mmHg) les traces d'eau  
5 contenues dans le (méth)acrylate de glycidyle obtenu.

L'invention sera encore illustrée par la description suivante, faite en référence avec la figure unique du dessin annexé, représentant le diagramme de fonctionnement du procédé. Tous les pourcentages sont  
10 donnés en poids sauf indication contraire.

Dans un réacteur agité de type Grignard 1, on conduit la réaction classique de synthèse du (méth)acrylate de glycidyle, en deux étapes, tel qu'indiqué dans le préambule de la description. Lors de la première étape,  
15 comme indiqué, l'eau formée est éliminée par distillation azéotropique du mélange eau-épichlorhydrine. L'azéotrope est donc évacué en tête par le conduit 2, il est condensé, à la température ambiante, dans le condenseur 3, puis décanté dans le décanteur 4, à la partie supérieure duquel le  
20 dioxyde de carbone est évacué en 5, et dans lequel l'eau et l'épichlorhydrine se séparent en une phase respectivement supérieure et inférieure, l'eau étant évacuée en 6, et l'épichlorhydrine étant recyclée en 7 dans le réacteur 1.

En fin de seconde étape, le mélange réactionnel  
25 brut est soutiré en 8, et transféré vers un dispositif de séparation 9, par exemple, un filtre, duquel les sels solides (excès du carbonate de sodium de départ et MCl formé) sont retirés en 10, le mélange réactionnel brut 11, ainsi débarrassé des impuretés solides, étant alors  
30 transféré vers un bac tampon 12, dans lequel est introduit, en 13, un stabilisant (inhibiteur de polymérisation), par exemple, d'hydroquinone.

Le mélange brut ainsi stabilisé alimente en continu une colonne à distiller 16, équipée d'un bouilleur à  
35 faible temps de séjour, tel qu'un évaporateur à film mince 16a. Dans le bouilleur, la température est fixée à



90°C-130°C, de préférence. La distillation est effectuée sous un vide (symbolisé en 17) de l'ordre de  $1,33 \times 10^3$  -  $3,99 \times 10^3$  Pa absolus (10-30 mmHg absolus), notamment d'environ  $2,66 \times 10^3$  Pa absolus (20 mmHg absolus). La  
5 colonne à garnissage 16 permet de séparer en tête 16b l'épichlorhydrine suivant le conduit 18, laquelle est condensée en 19 puis évacuée en 20, une partie étant recyclée en 21 dans la colonne 16. La température de tête est de l'ordre de 20 à 40°C. Pour ces conditions de  
10 température de bouilleur à la pression de service, la teneur en épichlorhydrine résiduelle est de l'ordre de 0,2 à 2%. Le temps de séjour est de quelques secondes, ce qui diminue considérablement tout risque de polymérisation du MAGLY ou de l'AGLY dans le bouilleur. La colonne 16 et le bouilleur  
15 sont par ailleurs protégés par l'introduction en continu 22 d'inhibiteur de polymérisation en tête de colonne, et par l'injection d'air 23 au niveau du circuit du bouilleur 16a.

Le courant 24 contenant 0,2 à 2% en poids d'épichlorhydrine résiduelle, qui est soutiré de la colonne 16,  
20 alimente une colonne 25 de distillation hétéroazéotropique épichlorhydrine-eau. Cette colonne 25 peut être équipée d'un bouilleur tubulaire, auquel cas les temps de séjour sont de l'ordre de 1-2 heures, ou d'un évaporateur à film (film mince ou film raclé), auquel cas les temps de séjour  
25 peuvent être de l'ordre de quelques secondes. Dans cette distillation azéotropique, le temps de séjour n'est pas critique.

A la colonne 25, sont associés un circuit de vaporisation 25a et un circuit de tête 25b qui comprend un  
30 conduit 26 d'extraction de l'azéotrope épichlorhydrine-eau, un condenseur 27, un décanteur 28 et un conduit 29 de recyclage d'eau à la colonne 25, Celle-ci fonctionne sous un vide (symbolisé en 30) de  $2,66 \times 10^3$  à  $1,01 \times 10^5$  Pa absolus, (20 à 760 mmHg absolus), de préférence de  
35  $1,33 \times 10^4$  à  $3,99 \times 10^4$  Pa absolus (100 à 300 mmHg absolus), ce qui fixe la température du bouilleur entre 40 et 85°C.

La température du bouilleur est en effet fixée à la température d'ébullition de l'azéotrope à la pression de service. L'eau de formation de l'azéotrope est introduite en 31 dans le décanteur 28.

5 L'introduction d'eau permet de diminuer fortement les niveaux thermiques dans la colonne 25, et surtout dans le bouilleur associé, empêchant ainsi toute polymérisation du MAGLY ou de l'AGLY.

10 Du reste, par précaution, un courant 32 de stabilisant est introduit à la partie supérieure de la colonne 25 et un flux d'air 33, au niveau du circuit de vaporisation 25a en pied de colonne.

15 On obtient donc en tête de la colonne 25 un mélange azéotropique épichlorhydrine-eau (environ 75% d'épichlorhydrine et 25% d'eau) qui, après condensation en 27, est décanté. L'eau est totalement recyclée en 29 sous forme de reflux, et l'épichlorhydrine est soutirée en 34, et, le cas échéant, recyclée dans le conduit 14 d'alimentation de la colonne 16.

20 En pied, on obtient un mélange brut contenant de l'eau, qui alimente un décanteur 35, dans lequel l'eau se sépare en phase supérieure. Cette eau est recyclée en 36 à la partie inférieure de la colonne 25, et le mélange brut étêté résultant qui est soutiré du décanteur 35, et qui  
25 contient moins de 100 ppm d'épichlorhydrine alimente en continu, par le circuit 37, une colonne 38.

30 La colonne 38 est une colonne de distillation du MAGLY ou de l'AGLY sous forme d'un hétéroazéotrope MAGLY ou AGLY-eau. Cette colonne 38 fonctionne dans des conditions de pression et de température de bouilleur identiques ou voisines de celles de la colonne 25.

Au bouilleur de la colonne 38, est associé, de la même façon qu'à la colonne 25, un décanteur 39 et un conduit 40 de recyclage de l'eau.

35 Le circuit de tête 38b de la colonne 38 est strictement identique au circuit 25b de la colonne 25. Il

comporte une canalisation 41 d'extraction de l'hétéro-  
azéotrope MAGLY ou AGLY-eau - lequel contient environ 90%  
d'eau et 10% de MAGLY ou d'AGLY -, un condenseur 42, un  
décanteur 43, et un conduit 44 de recyclage de l'eau à la  
5 partie supérieure de la colonne 38. La mise sous vide est  
symbolisée en 45, et l'introduction d'eau, en 46. De la  
même façon que précédemment, un courant de stabilisant est  
introduit en 47 à la partie supérieure de la colonne 38, et  
une injection d'air 48 est introduite au niveau du circuit  
10 de vaporisation 38<sub>a</sub>.

En tête de la colonne 38, après condensation,  
décantation et reflux total de l'eau, on soutire en 49 du  
MAGLY ou de l'AGLY qui contient des traces d'eau à hauteur  
de 2%. On sèche ce MAGLY ou cet AGLY sous un vide poussé,  
15 ce qui permet de recueillir en 50 le MAGLY ou l'AGLY à 0,1%  
d'eau environ, l'eau résultante étant recyclée dans le  
décanteur 43 par le conduit 51.

En pied de colonne 38, on soutire en 52 un résidu  
lourd contenant moins de 10% de MAGLY ou d'AGLY.

20

25

30

35

TABLEAU

Comparaison des températures d'ébullition de  
 l'épichlorhydrine, du MAGLY, des hétéroazéotropes  
 5 épichlorhydrine-eau et MAGLY-eau, du résidu lourd à 10% de  
 MAGLY et du résidu lourd-eau à 10% de MAGLY.

Pression	Températures d'ébullition (°C)							
	en Pa	(mmHg absolu)	Epichlor- hydrine	Epichlorhy- drine-eau	MAGLY	Résidu lourd à 10% de MAGLY	Résidu lourd- eau	MAGLY- eau
6,65 x 10 <sup>2</sup>	(5)	-	-	62	120°C	-	-	-
2,66 x 10 <sup>3</sup>	(20)	28	10	90	140°C	26	20	
1,33 x 10 <sup>4</sup>	(100)	62	38	126	-	52	46	
1,99 x 10 <sup>4</sup>	(150)	72	46	-	-	62	56	
2,66 x 10 <sup>4</sup>	(200)	-	54	-	-	70	64	
3,99 x 10 <sup>4</sup>	(300)	90	64	155	-	80	74	

EXEMPLE 1 (COMPARATIF) : Distillation fractionnée en  
 discontinu

L'alimentation de départ est constituée par 616 g  
 d'un mélange brut tel que celui soutiré en 11 sur la Figure  
 unique, et ayant la composition suivante :

Epichlorhydrine .....	76%
MAGLY .....	20,9%
Lourds .....	3%
Impuretés totales .....	1%

On conduit un étêtage sous une pression absolue de  
 1,06 x 10<sup>4</sup> Pa (80 mmHg) initialement et 5,32 x 10<sup>2</sup> Pa  
 (4 mmHg) en fin d'opération, la température du bouilleur  
 étant d'environ 80°C.

On conduit ensuite une distillation du MAGLY sous  
 une pression absolue de 3,99 x 10<sup>2</sup>-5,32 x 10<sup>-2</sup> Pa (3-

4 mmHg), pour une température du bouilleur inférieure ou égale à 100°C.

Les résultats de l'analyse du MAGLY distillé (90 g) sont les suivants :

5	Epichlorhydrine .....	0,2%
	MAGLY .....	98,4%
	Lourds .....	0,5%
	Autres .....	0,9%.

10 Les résultats de l'analyse du résidu (26 g) sont les suivants :

	MAGLY .....	28%
	Lourds .....	70%

15 On observe la présence de polymères solides du MAGLY dès que la température du bouilleur atteint 100°C ; une forte teneur en épichlorhydrine dans le MAGLY (de l'ordre de 2000 ppm) et une teneur importante en MAGLY dans le résidu.

20 EXEMPLE 2 : Distillation en continu en trois étapes (dont deux distillations azéotropiques)

On utilise un appareillage du type de celui qui vient d'être décrit en référence à la Figure unique.

Le débit d'alimentation du MAGLY brut est de 460 g/h. Ce MAGLY a la composition suivante :

25	Epichlorhydrine .....	79,5%
	MAGLY .....	17,3%
	Lourds .....	3,2%

On soumet la colonne 16 aux conditions de fonctionnement suivantes :

30	Pression : $2,66 \times 10^3$ Pa absolus (20 mmHg absolus)
	Température de tête : 30°C
	Température du bouilleur : 110°C.

Le débit de la fraction de tête, laquelle est à 99,8% d'épichlorhydrine, est de 359/h.

35 On soumet la colonne 25, en présence d'eau, aux conditions de fonctionnement suivantes :

Pression :  $1,99 \times 10^4$  Pa absolus  
(150 mmHg absolus)

Température de tête : 50°C

Température du bouilleur : 60°C

5 Le débit de la fraction de tête, après  
décantation, est de 19,2 g/h. Cette fraction a la  
composition suivante :

Epichlorhydrine ..... 14%

MAGLY ..... 83%

10 Lourds ..... 3%

On soumet la colonne 38, en présence d'eau, aux  
conditions de fonctionnement suivantes :

Pression :  $1,99 \times 10^4$  Pa absolus  
(150 mmHg absolus)

15 Température de tête : 52°C

Température du bouilleur : 62°C.

Les débits de la fraction de tête distillée après  
séchage et du résidu sont respectivement de 61,4 g/h et de  
19,3 g/h.

20 Cette fraction de tête distillée après séchage a  
la composition suivante :

Epichlorhydrine <100 ppm

MAGLY >99,0%

Lourds <1%

25 Le résidu a la composition suivante :

Epichlorhydrine ..... 0%

MAGLY ..... 10%

Lourds ..... 90%

30 On n'a observé aucune trace de polymères solides  
dans l'installation.

REVENDEICATIONS

1 - Procédé de purification par distillation du (méth)acrylate de glycidyle contenant des impuretés légères et des impuretés lourdes, caractérisé par le fait que :

- 5 - dans une première étape, on conduit une distillation du (méth)acrylate de glycidyle à purifier en présence d'un premier solvant capable de former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec les impuretés légères et l'épichlorhydrine, de façon à obtenir une fraction de
- 10 tête qui est constituée par un hétéroazéotrope solvant-produits légers ; et
- dans une deuxième étape, on soumet le (méth)acrylate de glycidyle ainsi débarrassé des produits légers à une distillation en présence d'un second solvant capable de
- 15 former un hétéroazéotrope à bas point d'ébullition avec le (méth)acrylate de glycidyle, de façon à obtenir une fraction de tête constituée par le (méth)acrylate de glycidyle pur recherché, ainsi débarrassé des impuretés lourdes,
- 20 lesdits solvants étant, au cours de ces deux distillations, présents dans toute la zone de distillation, y compris le bouilleur.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est conduit en discontinu en éliminant, en

25 première étape, la fraction de tête constituée par l'hétéroazéotrope premier solvant-produits légers, puis, en recueillant le (méth)acrylate de glycidyle en seconde étape.

3 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait qu'il est conduit en continu dans deux colonnes

30 à distiller distinctes.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que le solvant capable de former un azéotrope est l'eau à chacune des distillations.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4,

35 caractérisé par le fait qu'on conduit une étape préliminaire d'élimination, par distillation sous pression réduite, d'une

partie prépondérante de l'épichlorhydrine, à une température suffisamment faible pour qu'aucune polymérisation du (méth)acrylate de glycidyle n'ait lieu.

5 6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait qu'on conduit une étape préliminaire d'élimination, par distillation sous pression réduite, d'une partie prépondérante de l'épichlorhydrine, de façon continue, en choisissant un bouilleur à court temps de séjour.

10 7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait qu'on opère à des niveaux de température d'au moins 80°C, et pouvant aller jusqu'à 130°C.

15 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait qu'à la première et à la seconde étape, on opère sous une pression absolue comprise entre  $2,66 \times 10^3$  et  $1,01 \times 10^5$  Pa (20 et 760 mmHg) et préférentiellement entre  $1,33 \times 10^4$  et  $3,99 \times 10^4$  Pa, ce qui permet de fixer les températures entre 40 et 85°C.

20 9 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait qu'à chacune des étapes de distillation, on introduit au moins un inhibiteur de polymérisation en quantité équivalente à 10 - 1000 ppm par rapport au (méth)acrylate de glycidyle, et un flux d'air compris entre 0,1 - 10 normaux litres par kilogramme de  
25 (méth)acrylate de glycidyle distillé.

30 10 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé par le fait qu'on vaporise sous vide poussé les traces d'eau contenues dans le (méth)acrylate de glycidyle obtenu.

35

35



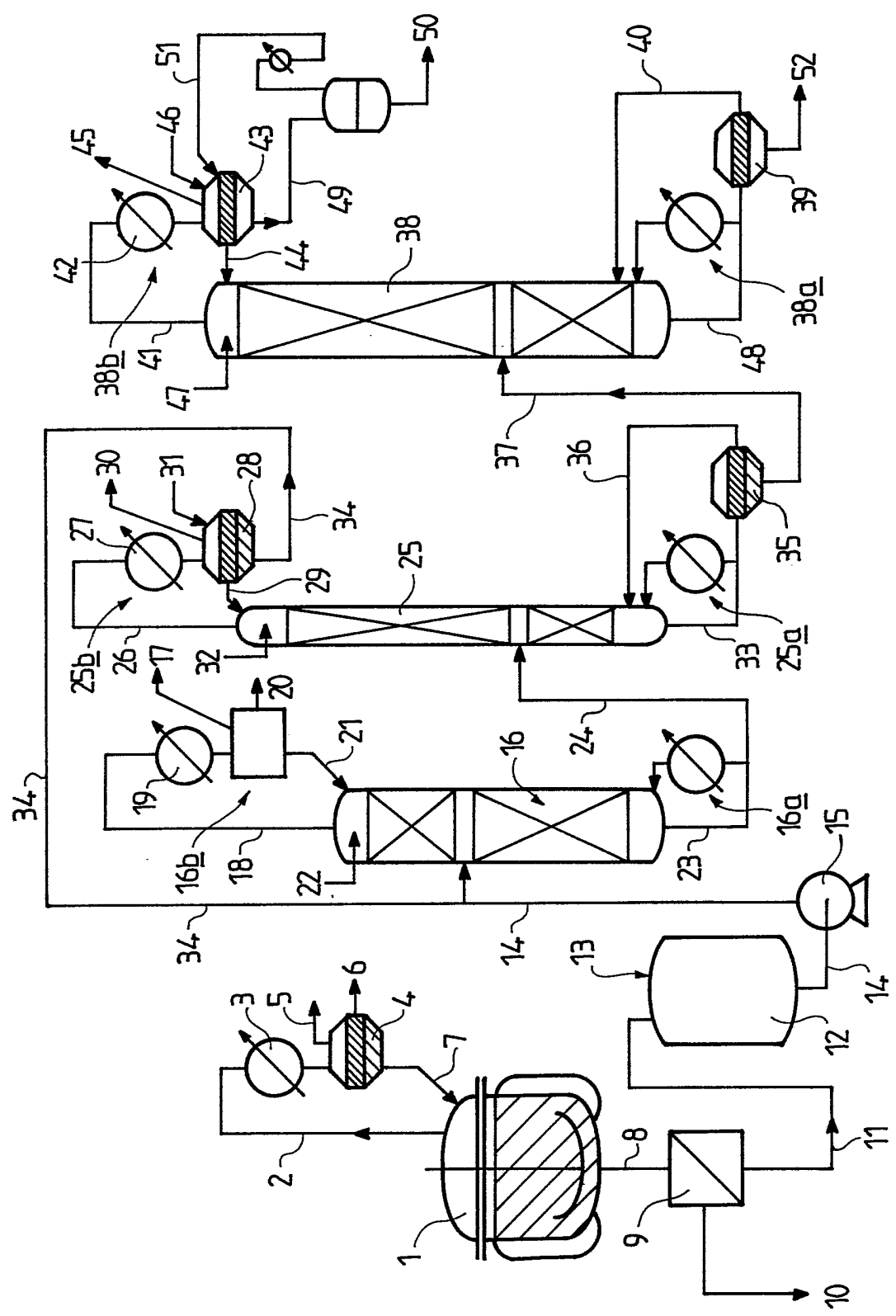


FIG. UNIQUE

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FR 8917135  
FA 436090

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 105, no. 10, 8 septembre 1986, page 9, résumé no. 79495h, Columbus, Ohio, US; & SU-A-1 175 931 (V.A. STEPANOVA et al.) 30-08-1985 ---	1-10
A	CHEMIE INGENIEUR TECHNIK, vol. 45, no. 14, 1973, pages 942-945, Weinheim, DE; B. HEGNER et al.: "Möglichkeiten der Berechnung bei heteroazeotroper Destillation" * En entier * -----	1-10
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		C 07 D 303/00 C 07 D 301/00
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
27-08-1990		ALLARD M. S.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)