

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 552 981**

51 Int. Cl.:

C07C 51/38 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01)
C08F 20/14 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
C07C 67/03 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.11.2011 E 11791623 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.08.2015 EP 2643283**

54 Título: **Un proceso para la producción de ácido metacrílico y sus derivados y los polímeros producidos a partir de los mismos**

30 Prioridad:

24.11.2010 GB 201019915
31.03.2011 GB 201105467

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.12.2015

73 Titular/es:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)
Cumberland House, 15-17 Cumberland Place
Southampton, Hampshire SO15 2BG, GB

72 Inventor/es:

JOHNSON, DAVID WILLIAM;
EASTHAM, GRAHAM RONALD;
POLIAKOFF, MARTYN y
HUDDLE, THOMAS ANDREW

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 552 981 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

Un proceso para la producción de ácido metacrílico y sus derivados y los polímeros producidos a partir de los mismos

5 La presente invención hace referencia a un proceso para la producción de ácido metacrílico o derivados tales como sus ésteres por la descarboxilación del ácido itacónico o una fuente del mismo en presencia de catalizadores base, en particular, pero no exclusivamente, a un proceso para la producción de ácido metacrílico o metil metacrilato.

10 El ácido metacrílico y su metil éster, metil metacrilato (MMA) son monómeros importantes en la industria química. Su aplicación principal es en la producción de plásticos para diferentes aplicaciones. La aplicación de polimerización más significativa es la fundición, el moldeado o la extrusión de polimetil metacrilato (PMMA) para producir plásticos con alta claridad óptica. Además, se utilizan muchos copolímeros; los copolímeros importantes son los copolímeros de metil metacrilato con α -metil estireno, estil acrilato y butil acrilato. Actualmente, MMA (y MAA) se produce(n) por
15 completo a partir de materias primas petroquímicas.

Convencionalmente, MMA se produjo a nivel industrial mediante la así denominada ruta de acetona-cianohidrina. El proceso utiliza bienes de capital y produce MMA a partir de acetona y cianuro de hidrógeno a un costo relativamente alto. El proceso se lleva a cabo mediante la formación de cianohidrina de acetona a partir de acetona y cianuro de hidrógeno: la deshidratación de este intermediario produce sulfato de metacrilamida, que luego se hidroliza para producir MAA. La cianohidrina intermedia se convierte con ácido sulfúrico en un éster de sulfato de la metacrilamida, cuya metanólisis produce bisulfato de amonio y MMA. Sin embargo, este método no es únicamente costoso, sino que tanto el ácido sulfúrico y el cianuro de hidrógeno requieren una manipulación cuidadosa y costosa para mantener una operación segura y el proceso produce grandes cantidades de sulfato de amonio como producto secundario. La conversión de este sulfato de amonio a un fertilizante utilizable o nuevamente a ácido sulfúrico requiere un alto costo en bienes de capital y costos significativos de energía.

De manera alternativa, en un proceso adicional se comienza con un isobutileno o, de manera equivalente, con un reactivo de t-butanol que luego se oxida a metacroleína y luego a MAA.

Un proceso mejorado que produce un alto rendimiento y selectividad y muchos menos productos secundarios es un proceso de dos etapas conocido como proceso Alfa. La etapa I se describe en el documento WO 96/19434 y hace referencia al uso del ligando 1,2-bis-(di-t-butilfosfinometil)benzeno en la carbonilación catalizada por paladio de etileno a propionato de metilo con alto rendimiento y selectividad. El solicitante desarrolló también un proceso para la conversión catalítica de propionato de metilo (MEP) en MMA utilizando formaldehído. Un catalizador adecuado para esto es un catalizador de cesio sobre un soporte, por ejemplo, sílice. Este proceso de dos etapas a pesar de que es significativamente ventajoso en comparación con los procesos disponibles de la competencia, todavía, sin embargo, depende de etileno como materia prima, predominantemente del petróleo crudo y del gas natural, aunque el bioetanol también está disponible como fuente de etileno.

40 Durante muchos años, se ofreció biomasa como alternativa a los combustibles fósiles tanto como un recurso de energía alternativo potencial como un recurso alternativo para las materias primas de los procesos químicos. Por consiguiente, una solución obvia a la dependencia de combustibles fósiles es llevar a cabo cualquiera de los procesos conocidos para la producción de MMA o MAA utilizando una materia prima derivada de biomasa.

En este sentido, se sabe bien que el gas de síntesis (monóxido de carbono e hidrógeno) puede derivarse de la biomasa y que el metanol puede producirse a partir del gas de síntesis. Varias plantas industriales producen metanol a partir del gas de síntesis sobre esta base, por ejemplo, en Lausitzer Analytik GmbH Laboratorium für Umwelt und Brennstoffe Schwarze Pumpe en Alemania y Biomethanol Chemie Holdings, Delfzijl, Países Bajos. Nouri y Tillman, Evaluating synthesis gas based biomass to plastics (BTP) technologies, (ESA-Report 2005:8 ISSN 1404-8167) enseñan la viabilidad del uso del metanol producido a partir del gas de síntesis como una materia prima directa o para la producción de otras materias primas tales como formaldehído. Existen también muchas patentes y publicaciones que no son patentes sobre la producción del gas de síntesis adecuado para la producción de sustancias químicas a partir de biomasa.

55 La producción de etileno por deshidratación del etanol derivado de biomasa también está bien establecida con plantas de fabricación en, especialmente, Brasil.

La producción de ácido propiónico a partir de la carbonilación de etanol y la conversión de glicerol derivado de biomasa en moléculas tales como acroleína y ácido acrílico también está bien establecida en la bibliografía de patentes.

De este modo, el etileno, el monóxido de carbono y el metanol tienen rutas de fabricación bien establecidas a partir de la biomasa. Las sustancias químicas producidas por este proceso se venden bajo la misma especificación como materiales derivados de petróleo/gas, o se utilizan en procesos donde se requiere la misma pureza.

De este modo, en principio no existe un límite para la operación del así denominado proceso Alfa anterior para la producción de propionato de metilo a partir de materias primas derivadas de biomasa. De hecho, su uso de materias primas simples tal como etileno, monóxido de carbono y metanol más bien lo diferencia como un candidato ideal.

5 En este sentido, el documento WO 2010/058119 hace referencia explícitamente al uso de biomasa como materia prima para el proceso Alfa anterior y la conversión catalítica del propionato de metilo (MEP) producido en MMA utilizando formaldehído. Estas materias primas de MEP y formaldehído podrían provenir de una fuente de biomasa tal como se mencionó anteriormente. Sin embargo, dicha solución todavía implica un procesamiento y una purificación considerables del recurso de biomasa para obtener la materia prima cuyos pasos de procesamiento por sí mismos implican el uso considerable de combustibles fósiles. Además, el proceso Alfa requiere múltiples materias primas en una ubicación, lo que puede dar lugar a cuestiones relacionadas con la disponibilidad. Sería por lo tanto ventajoso si cualquier ruta bioquímica evitase múltiples materias primas o disminuyese el número de materias primas.

15 Por lo tanto, todavía se necesita una ruta basada en un combustible no fósil alternativa mejorada para los monómeros de acrilato tales como MMA y MAA.

El documento PCT/GB2010/052176 divulga un proceso para la fabricación de soluciones acuosas de acrilatos y metacrilatos respectivamente a partir de soluciones de ácidos malato y citramalato y sus sales.

20 Carlsson *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res. 1994, 33, 1989-1996 divulgó la descarboxilación de ácido itacónico a MAA a altas temperaturas de 360°C y con un rendimiento máximo de 70%. Carlsson encontró una disminución en la selectividad al pasar de 360 a 350°C en condiciones ideales.

25 Por lo general, se requiere para los procesos industriales una alta sensibilidad para evitar la generación de productos secundarios no deseados, lo que finalmente haría que un proceso continuo fuese insostenible. Para este fin, particularmente para un proceso continuo, la selectividad para el producto deseado debería exceder 90%.

30 El documento BE 550710 A hace referencia a la fabricación de ácido acrílico mediante la descarboxilación catalítica de ácido maleico, pero no divulga la preparación de ácido metacrílico.

Sorprendentemente, se ha descubierto ahora que la alta selectividad para la formación de MAA a más de 90% en la descarboxilación de ácido itacónico y otros ácidos itacónicos equilibrados puede lograrse a temperaturas significativamente inferiores.

35 Conforme con un primer aspecto de la presente invención se provee un proceso para la producción de ácido metacrilato mediante la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado a partir de ácido itacónico, citracónico o mesacónico o sus mezclas, en donde la descarboxilación se lleva a cabo a una temperatura en el rango superior a 240 hasta 275°C.

40 El (los) reactivos ácido carboxílico y el catalizador de base no necesitan necesariamente ser los únicos compuestos presentes. El (los) ácido(s) carboxílico(s) junto con cualquier otro compuesto presente se disuelven por lo general en una solución acuosa para la descarboxilación térmica catalizada por base.

45 Ventajosamente, llevar a cabo la descarboxilación a temperaturas inferiores evita la producción de cantidades significativas de productos secundarios que pueden ser difíciles de eliminar y pueden provocar problemas de purificación y procesamiento adicionales en un proceso industrial. Por lo tanto, el proceso provee una selectividad sorprendentemente mejorada en este rango de temperatura. Además, la descarboxilación a temperatura más baja usa menos energía y por lo tanto crea una huella de carbono más pequeña que las descarboxilaciones a alta temperatura.

50 Los ácidos dicarboxílicos están disponibles a partir de fuentes de combustible no fósil. Por ejemplo, los ácidos itacónicos, citracónicos o mesacónicos podrían producirse a partir de una fuente de preácidos tal como ácido cítrico o ácido isocítrico mediante deshidratación y descarboxilación a temperaturas adecuadamente alta o a partir de ácido aconítico mediante descarboxilación a temperaturas adecuadamente altas. Se apreciará que un catalizador de base ya está presente de manera que la fuente de la deshidratación y/o descomposición del preácido puede catalizarse por base potencialmente en dichas condiciones adecuadas. El ácido cítrico y el ácido isocítrico pueden producirse en sí mismos a partir de procesos de fermentación conocidos y el ácido aconítico puede producirse a partir de los ácidos anteriores. Por consiguiente, el proceso de la invención hasta cierto punto provee una ruta biológica o sustancialmente biológica para generar metacrilatos directamente mientras se minimiza la dependencia de los combustibles fósiles.

65 Tal como se detalló anteriormente, la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico tiene lugar preferentemente a menos de 270°C, más generalmente, a menos de 265°C, más preferentemente a hasta 270°C, más preferentemente a hasta 265°C. En cualquier caso, una temperatura inferior preferida para el proceso de la presente invención es 245°C, más preferentemente, 250°C, con más preferencia, 255°C. Los rangos preferidos de

temperatura para el proceso de la presente invención se encuentran entre 245°C y hasta 270°C, más preferentemente entre 250°C y 270°C, con más preferencia, entre 255°C y 265°C.

- 5 Preferentemente, la reacción tiene lugar a una temperatura en la que el medio de reacción está en la fase líquida. Por lo general, el medio de reacción es una solución acuosa.

Preferentemente, la descarboxilación catalizada por base tiene lugar con los reactivos de ácido dicarboxílico y preferentemente el catalizador de base en una solución acuosa.

- 10 Para mantener los reactivos en la fase líquida en las condiciones de temperatura anteriores, la reacción de descarboxilación del al menos un ácido dicarboxílico se lleva a cabo a presiones adecuadas superiores a la presión atmosférica. Las presiones adecuadas que mantendrán los reactivos en la fase líquida en los rangos de temperatura anteriores son mayores de 1.379 KPa (200 psi), de manera más adecuada, mayores de 2.068 KPa (300 psi), de la manera más adecuada, mayores de 3.103 KPa (450 psi) y en todo caso a una mayor presión en comparación con aquella bajo la cual el medio reactivo hervirá. No existe un límite superior de presión pero el experto en la técnica operará dentro de límites prácticos y dentro de las tolerancias de los aparatos, por ejemplo, a menos de 68.948 KPa (10.000 psi), más generalmente, a menos de 34.474 KPa (5.000 psi), más generalmente, a menos de 27.579 KPa (4000 psi).

- 20 Preferentemente, la reacción anterior está a una presión de entre aproximadamente 1.379 KPa y 68.948 KPa (200 y 10000 psi). Más preferentemente, la reacción está a una presión de entre aproximadamente 2.068 KPa y 34.474 KPa (300 y 5000 psi) e incluso más preferentemente entre aproximadamente 3.103 KPa y 20.684 KPa (450 y 3000 psi).

- 25 En una realización preferida, la reacción anterior está a una presión en la que el medio de reacción está en la fase líquida.

Preferentemente, la reacción tiene lugar a una temperatura y presión en la que el medio de reacción está en la fase líquida.

- 30 Tal como se mencionó anteriormente, el catalizador es un catalizador de base.

- 35 Preferentemente, el catalizador comprende una fuente de iones de OH⁻. Preferentemente, el catalizador de base comprende un óxido, hidróxido, carbonato, acetato (etanoato), alcóxido, hidrogenocarbonato o sal de metal de un ácido di- o tri-carboxílico que puede descomponerse, o un compuesto de amonio cuaternario de uno de los anteriores; más preferentemente un óxido, hidróxido, carbonato, acetato, alcóxido, hidrogenocarbonato o sal de metal del Grupo I o Grupo II de un ácido di- o tri-carboxílico o ácido metacrílico. El catalizador de base puede también comprender una o más aminas.

- 40 Preferentemente, el catalizador de base se selecciona a partir de uno o más de los siguientes: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CsOH, Sr(OH)₂, RbOH, NH₄OH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, (NH₄)₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, NH₄HCO₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO, CaO, SrO, BaO, Li(OR¹), Na(OR¹), K(OR¹), Rb(OR¹), Cs(OR¹), Mg(OR¹)₂, Ca(OR¹)₂, Sr(OR¹)₂, Ba(OR¹)₂, NH₄(OR¹) en donde R¹ es cualquier grupo alquilo ramificado, no ramificado o cíclico C₁ a C₆, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos funcionales; NH₄(RCO₂), Li(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona a partir de citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, citrato, oxalato y metacrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Li₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), Sr(CO₂RCO₂), Ba(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona a partir de citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato y oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona a partir de citrato, isocitrato y aconitato; metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, anilina; y R₄NOH en donde R se selecciona a partir de metilo, etilo, propilo, butilo. Más preferentemente, la base se selecciona a partir de uno o más de los siguientes: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CsOH, Sr(OH)₂, RbOH, NH₄OH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, (NH₄)₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, NH₄HCO₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O; NH₄(RCO₂), Li(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona a partir de itaconato, citrato, oxalato, metacrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Li₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), Sr(CO₂RCO₂), Ba(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona a partir de malato, fumarato, maleato, citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona a partir de citrato, isocitrato; hidróxido de tetrametilamonio e hidróxido de tetraetilamonio. Con más preferencia aún, la base se selecciona a partir

- de uno o más de los siguientes: NaOH, KOH, Ca(OH)₂, CsOH, RbOH, NH₄OH, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, (NH₄)₂CO₃, NH₄(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona a partir de itaconato, citrato, oxalato, metacrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona a partir de citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona a partir de citrato, isocitrato; e hidróxido de tetrametilamonio.
- 10 El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. En una realización, el catalizador puede disolverse en una fase de reacción líquida. Sin embargo, el catalizador puede suspenderse sobre un soporte sólido sobre el cual puede pasar la fase de reacción. En este escenario, la fase de reacción preferentemente se mantiene en una fase líquida, más preferentemente, una fase acuosa.
- 15 Preferentemente, la relación molar eficaz de base OH⁻:ácido está entre 0,001-2:1, más preferentemente, 0,01-1,2:1, lo más preferentemente, 0,1-1:1, especialmente, 0,3-1:1. Por relación molar eficaz de base OH⁻ se entiende el contenido molar nominal de OH⁻ derivado de los compuestos de interés.
- 20 Por ácido se hace referencia a moles de ácido. De este modo, en el caso de una base monobásica, las relaciones molares eficaces de base OH⁻:ácido coincidirán con aquellas de los compuestos de interés pero en el caso de las bases di o tribásicas la relación molar eficaz no coincidirá con aquella de la relación molar de los compuestos de interés.
- 25 Específicamente, esto puede considerarse como la relación molar de la base monobásica: se prefiere el ácido di o tri carboxílico entre 0,001-2:1, más preferentemente, 0,01-1,2:1, lo más preferentemente, 0,1-1:1, especialmente, 0,3-1:1.
- 30 Debido a que la desprotonación del ácido para formar la sal únicamente hace referencia a una primera desprotonación del ácido en la presente invención, en el caso de bases di o tribásicas, la relación molar de la base anterior variará en consecuencia.
- Opcionalmente, el producto de ácido metacrílico puede estar esterificado para producir un éster del mismo. Los ésteres potenciales pueden seleccionarse a partir de ésteres de alquilo C₁-C₁₂ o hidroxialquilo C₂-C₁₂, glicidilo, isobornilo, dimetilaminoetilo, tripropilenglicol. Lo más preferentemente los alcoholes o alquenos utilizados para formar los ésteres pueden derivar de fuentes biológicas, por ejemplo biometanol, bioetanol, biobutanol.
- 35 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención se provee un método para preparar polímeros o copolímeros de ácido metacrílico o de ésteres del ácido metacrílico, que comprenden los pasos de
- 40 (i) preparación de ácido metacrílico conforme con el primer aspecto de la presente invención;
- (ii) esterificación opcional del ácido metacrílico preparado en (i) para producir el éster del ácido metacrílico;
- 45 (iii) polimerización del ácido metacrílico preparado en (i) y/o del éster preparado en (ii), opcionalmente con uno o más comonómeros, para producir polímeros o copolímeros del mismo.
- 50 Preferentemente, el éster del ácido metacrílico de (ii) anterior se selecciona a partir de ésteres de alquilo C₁-C₁₂ o hidroxialquilo C₂-C₁₂, glicidilo, isobornilo, dimetilaminoetilo, tripropilenglicol, más preferentemente, etilo, n-butilo, i-butilo, hidroximetilo, metacrilato de hidroxipropilo o metilo, lo más preferentemente, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, metacrilato de butilo o acrilato de butilo.
- Ventajosamente, dichos polímeros tendrán una porción considerable, si no la totalidad de los residuos de monómero, derivados a partir de una fuente distinta a combustibles fósiles.
- 55 En cualquier caso, los comonómeros preferidos incluyen por ejemplo, ácidos carboxílicos y ácidos dicarboxílicos monoetilénicamente insaturados y sus derivados, tales como ésteres, amidas y anhídridos.
- 60 Los comonómeros particularmente preferidos son ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de t-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de hidroxietilo, acrilato de iso-bornilo, ácido metacrílico, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de iso-butilo, metacrilato de t-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de iso-bornilo, metacrilato de dimetilaminoetilo, diacrilato de tripropilenglicol, estireno, α-metilestireno, vinil acetato, isocianatos incluyendo diisocianato de tolueno y p,p'-metilen difenil diisocianato, acrilonitrilo, butadieno, butadieno y estireno (MBS) y ABS
- 65 sujetos a cualquiera de los comonómeros anteriores, no estando el monómero seleccionado a partir del ácido metacrílico o de un éster del ácido metacrílico en (i) o (ii) anteriores en ninguna copolimerización dada de dicho

monómero de ácido en (i) o de dicho monómero de éster en (ii) con uno o más de los comonómeros.

También, por supuesto, es posible utilizar mezclas de diferentes comonómeros. Los comonómeros en sí pueden o no prepararse mediante el mismo proceso que los monómeros de (i) o (ii) anteriores.

5 De acuerdo con un aspecto adicional de la presente invención se provee un ácido poliacrílico, ácido polimetacrílico, polimetilmetacrilato (PMMA) y homopolímeros o copolímeros de polibutilmetacrilato formados a partir del método del segundo aspecto de la invención en la presente.

10 De acuerdo con todavía un aspecto adicional de la presente invención se provee un proceso para la producción de ácido metacrílico que comprende:

proporcionar una fuente de un preácido seleccionado a partir de ácido aconítico, cítrico y/o isocítrico;

15 llevar a cabo una descarboxilación y, si es necesario, un paso de deshidratación en la fuente del preácido exponiendo la fuente del mismo en presencia o ausencia de un catalizador de base a una temperatura suficientemente alta para proveer ácido itacónico, mesacónico y/o citracónico; y un proceso conforme con el primer aspecto de la presente invención para proveer ácido metacrílico.

20 Por una fuente de ácido aconítico, cítrico y/o isocítrico se hace referencia a los ácidos y las sales de los mismos tales como las sales de metales del grupo I o II de los mismos e incluye soluciones de los preácidos y las sales de los mismos, tales como soluciones acuosas de los mismos.

25 Opcionalmente, la sal puede acidificarse para liberar el ácido libre antes de, durante o después del paso de descarboxilación de preácidos.

Preferentemente, el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) se exponen a condiciones de reacción por un período de tiempo de al menos 80 segundos.

30 Preferentemente, el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o la fuente de preácidos del mismo de la presente invención se exponen a las condiciones de reacción por un período de tiempo adecuado para realizar la reacción requerida, tal como 80 segundos según se define en la presente pero más preferentemente, por un período de tiempo de al menos 100 segundos, incluso más preferentemente de al menos 120 segundos y lo más preferentemente de al menos aproximadamente 150 segundos.

35 Por lo general, el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o la fuente de preácidos del mismo se exponen a las condiciones de reacción por un período de tiempo de menos de aproximadamente 2000 segundos, más generalmente menos de aproximadamente 1500 segundos, incluso más generalmente menos de aproximadamente 1000 segundos.

40 Preferentemente, el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o la fuente de preácidos del mismo de la presente invención se exponen a las condiciones de reacción por un período de tiempo de entre aproximadamente 75 segundos y 2500 segundos, más preferentemente entre aproximadamente 90 segundos y 1800 segundos y más preferentemente entre aproximadamente 120 segundos y 800 segundos.

45 Por lo tanto, conforme con un aspecto adicional de la presente invención se provee un proceso para la producción de ácido metacrílico mediante la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado a partir de ácido itacónico, citracónico o mesacónico o sus mezclas, en donde se lleva a cabo la descarboxilación en el rango de temperatura de entre 240 y 290°C y el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) se exponen a las condiciones de reacción por un período de tiempo de al menos 80 segundos.

50 Ventajosamente, en este rango de temperatura se pueden lograr altas selectividades a tiempos de residencia suficientes para permitir el calentamiento de los reactivos en el medio de reacción.

55 Preferentemente, el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) o su fuente de preácidos de la presente invención se disuelven en agua de manera que la reacción tenga lugar en condiciones acuosas.

60 Quedará claro a partir de la manera en la que se definen las reacciones anteriores que si la fuente de preácido se descarboxila y, si es necesario, deshidrata en un medio de reacción entonces el medio de reacción puede simultáneamente llevar a cabo la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado a partir de ácido itacónico, citracónico o mesacónico o sus mezclas producidas a partir de la fuente de preácido conforme con el primer aspecto de la invención. Por consiguiente, la descarboxilación y si es necesario, la deshidratación de la fuente de preácido y la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico puede tener lugar en un medio de reacción, es decir, los dos procesos pueden tener lugar como un proceso de un solo paso. Sin embargo, se prefiere si se descarboxila la fuente de preácido y, si es necesario, deshidrata sustancialmente sin el catalizador de base de manera que la descarboxilación y si es necesario, la deshidratación de

la fuente de preácido y la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido carboxílico tenga lugar en pasos por separado.

5 Preferentemente, la concentración del(de los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) es al menos 0,1M, preferentemente en su fuente acuosa; más preferentemente al menos aproximadamente 0,2M, preferentemente en su fuente acuosa; más preferentemente al menos aproximadamente 0,3M, preferentemente en su fuente acuosa, especialmente, al menos aproximadamente 0,5M. Por lo general, la fuente acuosa es una solución acuosa.

10 Preferentemente, la concentración del(de los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) es menos de aproximadamente 10M, más preferentemente; menos de 8M, preferentemente en su fuente acuosa; más preferentemente, menos de aproximadamente 5M, preferentemente en su fuente acuosa; más preferentemente menos de aproximadamente 3M, preferentemente en su fuente acuosa.

15 Preferentemente, la concentración del(de los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) está en el rango de 0,05M-20, por lo general 0,05-10M, más preferentemente, 0,1M-5M, lo más preferentemente, 0,3M-3M.

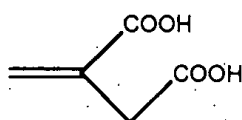
20 El catalizador de base puede disolverse en un medio líquido, que puede ser agua o el catalizador de base puede ser heterogéneo. El catalizador de base puede disolverse en la mezcla de reacción de manera que la reacción se lleve a cabo exponiendo los reactivos a una temperatura superior a aquella a la cual tendrá lugar la descarboxilación catalizada por base del(de los) reactivo(s) en ácido metacrílico y/o la fuente de preácidos en los ácidos dicarboxílicos, tal como aquellas temperaturas mencionadas anteriormente. El catalizador puede estar en una solución acuosa. Por consiguiente, el catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo pero por lo general es homogéneo. Preferentemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción (incluyendo la descomposición de la fuente de mezcla de preácido) es al menos 0,1M o más, preferentemente en una fuente acuosa del mismo; más preferentemente al menos aproximadamente 0,2M, preferentemente en una fuente acuosa del mismo; más preferentemente al menos aproximadamente 0,3M.

30 Preferentemente, la concentración del catalizador en la mezcla de reacción (incluyendo la descomposición de la fuente de mezcla de preácido) es menos de aproximadamente 10M, más preferentemente, menos de aproximadamente 5M, más preferentemente menos de aproximadamente 2M y, en cualquier caso, preferentemente menos que o igual a aquella que equivaldría a una solución saturada a la temperatura y presión de la reacción.

35 Preferentemente, la concentración molar de OH⁻ en el medio de reacción acuoso u opcionalmente fuente de descomposición de preácidos está en el rango de 0,05M-20M, más preferentemente, 0,1-5M, incluso más preferentemente, 0,2M-2M.

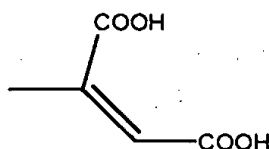
Preferentemente, las condiciones de reacción son levemente ácidas. Preferentemente, el pH de la reacción se encuentra entre 2 y 9, más preferentemente entre aproximadamente 3 y aproximadamente 6.

40 Para quitar toda duda, por el término ácido itacónico, se hace referencia al siguiente compuesto de fórmula (i)



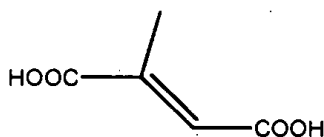
(i)

45 Para quitar toda duda, por el término ácido citracónico, se hace referencia al siguiente compuesto de fórmula (ii)



(ii)

Para quitar toda duda, por el término ácido mesacónico, se hace referencia al siguiente compuesto de fórmula (iii)



(iii)

Tal como se mencionó anteriormente, el proceso de la presente invención puede ser homogéneo o heterogéneo. Además, el proceso puede ser un proceso por lotes o continuo.

5 Ventajosamente, un producto secundario en la producción de MAA puede ser ácido hidroxiisobutírico (HIB) que existe en equilibrio con el producto MAA en las condiciones utilizadas para la descomposición de los ácidos dicarboxílicos. Por consiguiente, la separación parcial o total de MAA a partir de los productos de la reacción de descomposición cambia el equilibrio de HIB con MAA generando de este modo más MAA durante el proceso o en un procesamiento posterior de la solución después de la separación de MAA.

15 Tal como se mencionó anteriormente, la fuente de preácido tal como ácido cítrico, ácido isocítrico o ácido aconítico preferentemente se descompone en condiciones adecuadas de temperatura o presión y opcionalmente en presencia de un catalizador de base en uno de los ácidos carboxílicos de la invención. Las condiciones adecuadas para esta descomposición son menos de aproximadamente 350°C, generalmente, menos de 330°C, más preferentemente, a hasta 310°C, lo más preferentemente a hasta 300°C. En todo caso, una temperatura inferior preferida para la descomposición es 180°C. Los rangos de temperatura preferidos para la fuente de descomposición de preácidos están entre 190 y hasta 349°C, más preferentemente, entre 200 y 300°C, lo más preferentemente, entre 210 y 280°C, especialmente entre 220 y 260°C.

20 Preferentemente, la fuente de reacción de descomposición de preácido tiene lugar a una temperatura en la que el medio de reacción acuoso está en la fase líquida.

25 Para mantener los reactivos en la fase líquida bajo la fuente de condiciones de temperatura de descomposición de preácido anterior, la reacción de descarboxilación se lleva a cabo a presiones adecuadas superiores a la presión atmosférica. Las presiones adecuadas que mantendrán los reactivos en la fase líquida en los rangos de temperatura anteriores son mayores de 1.034 KPa (150 psi), de manera más adecuada, mayores de 1.241 KPa (180 psi), de la manera más adecuada, mayores de 1.586 KPa (230 psi) y en todo caso a una mayor presión en comparación con aquella bajo la cual el medio reactivo hervirá. No existe un límite superior de presión pero el experto en la técnica operará dentro de los límites prácticos y dentro de las tolerancias de los aparatos, por ejemplo, a menos de 68.948 KPa (10.000 psi), más generalmente, a menos de 34.474 KPa (5.000 psi), lo más generalmente, a menos de 27.579 KPa (4000 psi).

35 Preferentemente, la fuente de reacción de descomposición de preácido está a una presión de entre aproximadamente 1.034 KPa y 68.948 KPa (150 y 10000 psi). Más preferentemente, la reacción está a una presión de entre aproximadamente 1.241 KPa y 34.474 KPa (180 y 5000 psi) e incluso más preferentemente entre aproximadamente 1.586 KPa y 20.684 KPa (230 y 3000 psi).

40 En una realización preferida, la fuente de reacción de la descomposición de preácido está a una presión en la que el medio de reacción está en la fase líquida.

Preferentemente, la fuente de reacción de descomposición de preácido se encuentra a una temperatura y presión en la que el medio de reacción acuoso está en la fase líquida.

45 Todas las características contenidas en la presente pueden combinarse con cualquiera de los aspectos anteriores, en cualquier combinación.

Para un mejor entendimiento de la invención, y para mostrar cómo las realizaciones de la misma se pueden llevar a cabo, se hará referencia ahora, a modo de ejemplo a las siguientes figuras y ejemplos.

50 La figura 1 muestra una vista esquemática del aparato utilizado para los ejemplos de la invención.

Ejemplos

55 Se llevaron a cabo una serie de experimentos que investigan la descomposición de los ácidos itacónicos, citracónicos y mesacónicos para formar ácido metacrílico a diferentes temperaturas y tiempos de residencia. El procedimiento para estos experimentos es de la siguiente manera.

Procedimiento general

60

Se preparó una solución de reactivo que comprende ácido itacónico, citracónico o mesacónico a una concentración de 0,5 M e hidróxido de sodio también a una concentración de 0,5M. El ácido itacónico utilizado ($\geq 99\%$) se obtuvo a partir de Sigma Aldrich (número de catálogo: L2,920-4); el ácido citracónico (98+ %) se obtuvo a partir de Alfa Aesar (L044178); el ácido mesacónico (99 %) se obtuvo a partir de Sigma Aldrich (número de catálogo: 13,104-0). El agua desionizada utilizada para la solvatación de los ácidos precursores/NaOH primero fue desgasificada mediante sonicación mediante ultrasonido en lote (30 Khz) por un período de 5 minutos.

Esta solución de reactivo se incorporó en el sistema del reactor mediante un módulo de bomba para HPLC Gilson 305 con un cabezal de bomba Gilson 10 SC. La velocidad a la cual se bombeó la solución de reactivo en el sistema del reactor dependió del tiempo de residencia requerido y del volumen del reactor. La velocidad de alimentación también dependió de la densidad del medio de reacción que a su vez dependió de la temperatura de reacción.

La solución de reactivo se bombeó al reactor mediante una tubería de acero inoxidable (SS 316) de 1,6 mm (1/16") de diámetro interno (Sandvik). El reactor consistió de una sección recta de tubería SS316 de 12,7 mm (1/2"), colocada en un bloque de aluminio con un calentador de dos cartuchos de 800W de Watlow. La transición de la tubería de SS316 de 1,6 mm (1/16") a 12,7 mm (1/2") se logró con un Swagelok SS 316 reduciendo las uniones y requirió un paso intermedio de tubería de 3,2 mm (1/8") (es decir, tubería de 1,6 mm (1/16") a tubería de 3,2 mm (1/8") a tubería de 12,7 mm (1/2")).

El volumen del reactor se calculó de manera teórica, y se confirmó a partir de la diferencia en peso cuando el reactor se llenó con agua y cuando estaba seco; para los experimentos descritos, el volumen del reactor fue de 19,4 cm³. Después del "reactor" con tubería de 12,7 mm (1/2"), la tubería se redujo nuevamente a 1,6 mm (1/16"), antes de llegar a la unión cruz de 1,6 mm (1/16") del Swagelok SS 316. En esta unión cruz, se utilizó un termopar (tipo K) para monitorizar la temperatura de la alimentación de salida.

El volumen del reactor (utilizado para el tiempo de resistencia) se definió como el volumen de la sección de 12,7 mm (1/2") de la tubería entre los dos reductores de 12,7 mm (1/2") a 3,2 mm (1/8") ubicados inmediatamente antes y después del bloque de aluminio.

La mezcla del producto se pasa finalmente a través de un intercambiador de calor (una longitud de tubería de 3,2 mm (1/8") dentro de una tubería de 6,4 mm (1/4") mediante agua fría se pasa en contracorriente) y un regulador de contrapresión manual Tescom a través del cual se genera una contrapresión (presión en todo el sistema entre este punto y el cabezal de la bomba): la presión empleada fue de 20,684 KPa (300 psi) para todos los experimentos descritos. Se recolectaron muestras en frascos antes de la preparación para ser analizadas.

La temperatura requerida para la reacción se logró utilizando un termostato con un controlador Gefran adaptado (800 P), que mediaba la potencia aplicada a los dos calentadores de cartucho de Watlow. Cada grupo de experimentos implicaba realizar el trabajo a una única temperatura y variar al mismo tiempo el tiempo de residencia entre partidas. La velocidad de flujo requerida para la primera partida se estableció en el módulo de bomba Gilson. Luego se dejó por un período de alrededor de 20 minutos que la bomba bombeara sólo agua desionizada, con el fin de que la transferencia de calor entre el bloque de aluminio se volviera consistente. Se consideró que la transferencia de calor alcanzó el equilibrio cuando la temperatura indicada por el termopar ubicado en la posición de alimentación de la salida del reactor no se modificó (precisa a 1°C) durante un período de más de 5 minutos. En esta etapa, la entrada de la bomba se transfirió desde el contenedor de agua desionizada hasta el contenedor de la mezcla de reactivos preparada. El volumen total del aparato (incluyendo el reactor) fue de aproximadamente el doble que el del reactor en sí mismo; esto se determinó previamente de manera experimental. Para una velocidad de flujo en particular, la mezcla de reactivos se dejó bombeando durante aproximadamente tres veces el período necesario para que comience a emerger de la salida final, con el fin de asegurar que se hubiera logrado un estado estable de la reacción.

Tras este tiempo, se recolectó una muestra de 20 ml de la solución de salida del aparato para analizarla. Tanto la velocidad de recolección de la solución de salida y la velocidad en la cual se consumió la solución precursora se registraron en relación al tiempo con el propósito de monitorizar la consistencia de la eficiencia de la bomba. Después de la recolección de la muestra de una partida en particular, la entrada de la bomba se cambió nuevamente al contenedor de agua desionizada, y la velocidad de flujo se aumentó al máximo por un período de aproximadamente 10 minutos para asegurar que todo el material restante de la partida anterior se hubiera purgado del sistema. Este procedimiento luego se repitió para investigar el tiempo de residencia subsiguiente.

Análisis

Se logró realizar el análisis cuantitativo de los productos utilizando el sistema de HPLC serie Agilent 1200 equipado con un detector de rayos UV de múltiples longitudes de onda. Los productos se separaron utilizando una columna de monosacáridos H⁺ (8 %) Rezex RHM de Phenomenex que se mantuvo a 75°C, con una columna protectora. Se utilizó un método isocrático, mediante el cual se implementó una velocidad de flujo de 0,4 mlmin⁻¹ de la fase móvil acuosa de H₂SO₄ 0,005 M. Se encontró que los compuestos que contenían las muestras de los productos tenían una absorbancia de rayos UV óptima en la longitud de onda más corta con capacidad del detector MWD de 210 nm

(ancho de banda de 15 nm). Todos los compuestos de los productos se calibraron para registrar su detección de rayos UV, mediante la correlación de su absorbancia de rayos UV con un rango de concentraciones. Se determinaron los rangos de respuesta lineal de cada compuesto, y el rango de concentraciones más compatible que se encontró en todos los compuestos de interés estaba entre 5×10^{-3} M y 1×10^{-3} M. De este modo, se logró una adecuada detección cuantitativa de la mayoría de los productos con una dilución 1 a 100 de muestras obtenidas del aparato antes del análisis por HPLC (una dilución de 1 a 100 significaría que si se comienza con una solución precursora de 0,5 M, todo producto generado en un rendimiento de entre 20 % - 100 % estaría incluido dentro del rango de respuesta lineal de las concentraciones). En los casos en que los compuestos estaban fuera de este rango de respuesta lineal (p.ej., un rendimiento de menos del 20%), se llevó a cabo un segundo análisis por HPLC utilizando una dilución de 1 a 10. Toda muestra que no se cuantificó en forma precisa utilizando el método de dilución de 1 a 10 se consideró como traza de la concentración y por lo tanto, como insignificante.

Procedimiento

Se llevó a cabo el siguiente procedimiento. Primero se preparó la mezcla de reactivos que comprendía el precursor de ácido e hidróxido de sodio. Se calculó la velocidad de flujo requerida para lograr el tiempo de residencia utilizando el volumen del reactor y la densidad del agua (calculados a partir de la temperatura). La Figura 1 muestra una representación esquemática del aparato para la presente invención. La solución precursora 18 se ubicó en el receptáculo 20 que estaba conectado con la entrada 16. La entrada se conectó mediante el conducto 22 con la bomba para reactivos 2 que se podía operar para bombear la solución 18 al tubo del reactor 24 que estaba contenido en un cartucho del calentador 26 que se extendía en forma circunferencial a lo largo de la longitud del reactor 24. El conducto 22 entre la bomba 2 y el reactor 24 se hizo pasar por la bomba a través de una válvula 28 para el control de la operación, un monitor de la presión 30 y una válvula de alivio de la presión 32. Además, se conectó un interruptor de desconexión 34 al monitor de la presión 30, la bomba para reactivos 2 y un monitor de la temperatura 14. El monitor de la temperatura 14 se colocó en el conducto 22 inmediatamente después del reactor 24 y antes de la salida 6. Además, después del monitor 14, el conducto pasó a la salida a través de un filtro 36, un intercambiador de calor 8 y un regulador de contrapresión 4. En la salida 6, se recolectó el producto en el receptáculo de recolección 38.

El reactor 24 también incluía una unidad de control de la temperatura 10, 12 para controlar la temperatura del reactor 24. El aparato también incluía un sistema de neutralización que incluía una entrada por separado 40 para neutralizar agua 44 en el receptáculo de agua para neutralización 42. La entrada 40 se conectó con la salida 6 a través de un conducto 46 que incluía una bomba de neutralización por separado 48 seguida por una válvula 50 para el control del agua para neutralización. El conducto de agua para neutralización 46 se unió con el conducto de reacción 22 inmediatamente después del monitor de temperatura 14 del reactor 24 y antes del filtro 36 para neutralizar toda reacción después de pasar por el reactor. La bomba de neutralización 48 y la unidad controladora de la temperatura 10, 12 también se conectaron con el interruptor de desconexión 34 para el apagado necesario cuando se cumplen los criterios de desconexión.

La bomba del reactor 2 se encendió y se bombeó agua desionizada dentro del sistema. El regulador de contrapresión 4 se ajustó en forma gradual a la presión requerida (20.684 KPa (3000 psi)).

La eficiencia del funcionamiento de la bomba se verificó a 5 ml min^{-1} registrando el tiempo tomado para recolectar un volumen de 20 ml de agua de la salida del sistema 6. Una eficiencia de $> 90 \%$ resultó aceptable.

La velocidad de flujo de la bomba luego se establece según la requerida para la partida.

El suministro de agua (no ilustrado) al intercambiador de calor 8 se estableció a un flujo bajo-moderado, dependiendo de la temperatura de la reacción y la velocidad de flujo de la bomba para el experimento.

El termostato del calentador 10 colocado con un controlador de temperatura 12 se estableció según la temperatura requerida para la partida.

Una vez alcanzada la temperatura requerida (según lo indicado por el termostato 10), se monitorizó la temperatura de salida del reactor mediante el monitor de temperatura del reactor 14 hasta observar que el valor (preciso a 1°C) permaneciera estático por un período de por lo menos 5 minutos (esto usualmente tardaba aproximadamente 20 minutos).

La entrada de la bomba 16 se movió desde el contenedor de agua desionizada (no ilustrada) al contenedor de la mezcla de reactivos preparados 18 (esto requiere detener el flujo de la bomba por unos pocos segundos). Se registró el volumen inicial de la mezcla de reactivos en un contenedor 18.

Los cálculos pueden indicar el período transcurrido antes de que la solución del producto comience a emerger de la salida del sistema 6. Sin embargo, en la práctica, esto se confirmó por la presencia visual y auditiva de burbujas de gas saliendo del aparato (generadas a partir de la descomposición de reactivos). Esto se dejó continuar por un período que es 3 veces el período que tardó la solución del producto en emerger. Esto aseguró que la mezcla del

producto fuese homogénea.

En la salida 6, se recolectaron 20 ml de solución del producto y se registró el tiempo transcurrido durante la realización de esta recolección. También se tomó una lectura final de tiempo y volumen para la mezcla de reactivos.

5 Después de la recolección del producto, se transfirió la entrada de la bomba nuevamente al contenedor de agua desionizada, y la bomba se configuró en "modo de cebado" (velocidad de flujo máxima) y se dejó de esa manera por un período de aproximadamente 10 minutos.

10 La velocidad de flujo de la bomba luego se configuró según el valor requerido para la partida posterior.

Nuevamente se monitorizó la temperatura de la salida del reactor y se consideró estable en los casos en que el valor no cambió por un período de al menos 5 minutos (esto usualmente tardaba aproximadamente 10 minutos).

15 Este método experimental se repitió hasta que se hubieran realizado todas las partidas requeridas para el experimento.

Después de que se completaran todas las partidas, se bombeó agua desionizada dentro del sistema con la bomba en modo de cebado y se desactivó el calentador (termostato).

20 Cuando la temperatura de salida del reactor había caído por debajo de los 80°C, la bomba se desactivaba o también se detenía el suministro de agua al intercambiador de calor.

25 Se expresan los rendimientos de los productos como porcentaje molar absoluto (100 x moles de producto/moles de reactivos proporcionados)

EJEMPLO 1. DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO ITACÓNICO

Precursor	Ácido itacónico 0,5M
Base	NaOH
Conc. de la base	0,5 M
Temp.	250°C
Presión	20.684 KPa (3000 psi)

Tiempo de residencia (segundos)	Rendimiento de MAA	Rendimiento de PY	Rendimiento de CC	Rendimiento de IC	Rendimiento de HIB/PC	Rendimiento de MC	Rendimiento de CT
540	19,25	0,36	36,76	16,35	11,26	15,18	0,07

30 $Selectividad = \text{rendimiento de MAA} / (1 - (\text{rendimiento de IC} + \text{rendimiento de CC} + \text{rendimiento de MC} + \text{rendimiento de HIB/PC}))$

Selectividad = 94,13%

35 En donde:

- MAA ácido metacrílico
- PY ácido pirúvico
- CC ácido citracónico
- CM ácido citramálico
- IC ácido itacónico
- HIB ácido hidroxisobutírico
- MC ácido mesacónico
- CT ácido crotónico
- PC ácido paracónico

EJEMPLO COMPARATIVO 1. DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO ITACÓNICO

Precursor	Ácido itacónico 0,5 M
Base	NaOH
Conc. de la base	0,5 M
Temp.	310°C
Presión	20.684KPa (3000 psi)

Tiempo de residencia	Rendimiento de MAA	Rendimiento de PY	Rendimiento de CC	Rendimiento de IC	Rendimiento de HIB/PC	Rendimiento de MC	Rendimiento de CT
540	58,36	2,69	0,50	0,84	22,12	0,64	0,74

Selectividad = rendimiento de MAA/(1-(rendimiento de IC + rendimiento de CC + rendimiento de MC + rendimiento de HIB/PC))

5 Selectividad = 76,89%

EJEMPLO COMPARATIVO 2. DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO ITACÓNICO

Precursor	Ácido itacónico 0,5 M
Base	NaOH
Conc. de la base	0,5 M
Temp.	330°C
Presión	20.684KPa (3000 psi)

Tiempo de residencia	Rendimiento de MAA	Rendimiento de PY	Rendimiento de CC	Rendimiento de IC	Rendimiento de HIB/PC	Rendimiento de MC	Rendimiento de CT
480	56,74	2,63	0	0	19,33	0,08	0,53

10

Selectividad = rendimiento de MAA/(1-(rendimiento de IC + rendimiento de CC + rendimiento de MC + rendimiento de HIB/PC))

Selectividad = 70,41%

15 EJEMPLO COMPARATIVO 3. DESCOMPOSICIÓN DE ÁCIDO ITACÓNICO

Precursor	Ácido itacónico 0,5 M
Base	NaOH
Conc. de la base	0,5 M
Temp.	350°C
Presión	20.684KPa (3000 psi)

Tiempo de residencia	Rendimiento de MAA	Rendimiento de PY	Rendimiento de CC	Rendimiento de IC	Rendimiento de HIB/PC	Rendimiento de MC	Rendimiento de CT
180	54,42	2,67	0,26	0,16	13,07	0,30	0,63

20

Selectividad = rendimiento de MAA/(1-(rendimiento de IC + rendimiento de CC + rendimiento de MC + rendimiento de HIB/PC))

Selectividad = 63,12%

EJEMPLO 2-12 Y EJEMPLOS COMPARATIVOS 4-9

25 Procedimiento general

Se preparó una solución de reactivos que comprendía ácido itacónico, citracónico o mesacónico a una concentración de 0,5 M e hidróxido de sodio a una concentración de 0,5 M. El ácido itacónico utilizado (>=99 %) se obtuvo de Sigma Aldrich (número de catálogo: L2,920-4); el ácido citracónico (98+ %) se obtuvo de Alfa Aesar

(L044178); el ácido mesacónico (99 %) se obtuvo de Sigma Aldrich (número de catálogo: 13,104-0).

Esta solución de reactivos se introdujo dentro del sistema del reactor mediante un módulo de bomba para HPLC Gilson 205 colocado con un cabezal de bomba de 10 SC. Se controló la velocidad de flujo de la bomba desde una computadora con el software Gilson Unipoint. La solución de reactivos se bombeó al reactor mediante un tubo de acero inoxidable (SS 316) (Sandvik) con un diámetro interno de 1,6 mm (1/16") (Sandvik). El reactor estaba formado por una serpentina de tubo SS 316 de una longitud de 1,4 mm (1/18") alrededor de un formador de aluminio cilíndrico, cuya superficie de órbita había sido enroscada a las dimensiones del tubo de 3,2 mm (1/8"), asegurando una gran área de contacto entre el formador y el tubo. El formador cilíndrico tenía un cartucho de calentador de 1 kW de Watlow en el centro, para proveer calor mediante conducción desde el centro del formador. La parte externa de la serpentina del tubo también estaba contenida dentro de un calentador de manguito de 1 kW de Watlow. Se colocó una capa espaciadora hecha de metal entre el calentador de manguito y la cara externa de la serpentina del tubo, con un enroscado en la superficie interna (en contacto con el tubo), con el fin de asegurar un buen contacto del área superficial y de ese modo la transferencia de calor desde el calentador de manguito hasta el tubo. Al tubo de 3,2 mm (1/8") utilizado para el reactor se le colocaron uniones reductoras Swagelok ss 316 de 1,6 mm (1/16") a 1,4 mm (1/18") en cualquiera de los extremos del mismo. La unión reductora de la salida del reactor se colocó inmediatamente antes de una unión cruz Swagelok ss 316 de 1,6 mm (1/16"), que introducía una segunda administración de agua para neutralización, permitía mediciones de temperatura con un termopar tipo K de 1,6 mm (1/16") (Radio Spares), y proveía una ruta de salida para la corriente del producto neutralizado. El sistema del reactor en su totalidad, incluyendo los componentes de la unión reductora, hasta la unión cruz de 1,6 mm (1/16") se aisló térmicamente con capas de lana de vidrio, papel de aluminio y cinta tejida de lana de vidrio; esto servía para minimizar los gradientes de temperatura en la entrada del reactor y en la salida del reactor, entre el calentador en sí mismo y la unión cruz de 1,6 mm (1/16").

Se utilizaron dos volúmenes del reactor para investigar distintos rangos de tiempos de residencia, y el volumen se ajustó mediante la reducción del número de serpentinas alrededor del formador de aluminio del reactor. Se consideró que el volumen del reactor en cada caso estaba entre la unión reductora de la entrada del reactor y el punto de neutralización en la unión cruz de 1,6 mm (1/16") de la salida del reactor. En ambos casos, se determinó el volumen asumido del reactor bombeando una cantidad de agua medida en forma precisa dentro de los componentes del reactor vacíos, que se habían secado previamente a una temperatura elevada mediante la purga con gas nitrógeno; este proceso se repitió varias veces en caso de discrepancia.

Después de la neutralización, la mezcla del producto se pasó finalmente a través de un intercambiador de calor, que estaba formado por una longitud de aproximadamente 1,5 m del tubo de 1,6 mm (1/16") después del punto de neutralización pasando a través del tubo ss 316 de 1,8 mm (1/14") de la misma longitud, a través del cual el agua se podía dirigir en contracorriente, con el fin de eliminar el calor residual de la corriente de mezcla del producto; se seleccionaron las dimensiones del tubo para este sistema intercambiador de calor con el fin de minimizar el volumen total del aparato. La corriente de producto finalmente se pasó a través de un regulador de contrapresión Tescom manual a través del cual se generó la contrapresión (presión a través de todo el sistema entre este punto y el cabezal de la bomba): la presión empleada fue de 20.684 KPa (3000 psi) para todos los experimentos descritos.

Se recolectaron muestras de cada tiempo de residencia investigado en frascos de manera automática utilizando un recolector de fracciones Gilson 201, que también se controló desde el software Unipoint. Los programas encriptados en Unipoint funcionaron utilizando el siguiente protocolo: la velocidad de flujo se ajustaría a la requerida para un tiempo de residencia específico, según se calculó previamente; la bomba luego permanecería bombeando a esta velocidad de flujo hasta haber pasado un volumen igual a tres veces el volumen de todo el aparato a través del sistema, permitiendo que se equilibre el tiempo adecuado tanto del calentador como de la composición de la corriente del producto; el recolector de fracciones luego movería la salida del sistema de flujo a un sitio de una fracción designada y recolectaría un volumen indicado del producto acuoso; el recolector de fracciones finalmente movería la salida del sistema de flujo a un receptáculo de desechos, y la velocidad de flujo en la bomba se ajustaría según la requerida para el siguiente tiempo de residencia de interés.

La temperatura requerida para cada experimento se logró utilizando un termostato con un controlador Gefran adaptado (800 P), que mediaba la potencia aplicada tanto al calentador de cartucho de Watlow como al calentador de manguito de Watlow. La temperatura alcanzada se monitorizó mediante el termostato a través de un termopar tipo K de 1,6 mm (1/16") ubicado en una cavidad de 1,6 mm (1/16") que se había perforado en la parte superior del formador de aluminio, cerca del punto de contacto con la serpentina del tubo. Se colocó un segundo termopar en una segunda cavidad cerca de la primera, el cual monitorizaba la temperatura en un módulo de visualización de la temperatura independiente; este módulo estaba conectado con un circuito de disparo electrónico que era capaz de cortar la electricidad de todos los dispositivos electrónicos en caso de una sobrettemperatura y también se utilizó para verificar que hubiera consistencia entre su temperatura registrada y la temperatura medida por el termostato. Para cada experimento, se ajustó el termostato según la temperatura requerida, mientras se sometía a la mayor velocidad de flujo que se requeriría, es decir, cuando se requeriría la potencia máxima para el calentador. Ajustar el termostato de esta manera evidenció el tiempo mínimo requerido para equilibrar la potencia provista al calentador cuando se reducía la velocidad de flujo en forma secuencial si se investigaban tiempos de residencia más largos en cada experimento. En el caso de todas las investigaciones de los tiempos de residencia, dado que se alteró

inicialmente la velocidad de flujo, se observó que el reactor ajustó la temperatura establecida (precisa a 1°C) dentro de una fracción insignificante del tiempo total permitido para la equilibración.

A lo largo de estos experimentos, el flujo de neutralización se estableció en forma universal según el mismo flujo que el precursor a través del reactor; esto permitió un grado sustancialmente consistente de neutralización como la velocidad del flujo de precursor, y por consiguiente, varió el tiempo de residencia. Inmediatamente antes de conectar el termostato (y de este modo los calentadores del reactor), se recolectaron muestras precursoras a distintas velocidades de flujo requeridas durante los experimentos, acompañadas por el flujo de neutralización igual al flujo precursor en cada caso. Estas muestras precursoras se compararían con las de las muestras del producto durante el análisis con el fin de determinar los rendimientos del producto y los balances de masa. La recolección de las muestras precursoras de esta manera ayuda a explicar las variaciones en la eficiencia de la velocidad de flujo entre las dos bombas a las distintas velocidades de flujo de interés.

Análisis

Se logró realizar el análisis cuantitativo de la mayoría de los productos utilizando el sistema de HPLC serie Agilent 1200 equipado con un detector de rayos UV de múltiples longitudes de onda. Los productos se separaron utilizando una columna de monosacáridos H⁺ (8 %) Rezex RHM de Phenomenex que se mantuvo a 75°C, con una columna protectora. Se utilizó un método isocrático, mediante el cual se implementó una velocidad de flujo de 0,4 mlmin⁻¹ de la fase móvil acuosa de H₂SO₄ 0,005 M. Se encontró que los compuestos que contenían las muestras del producto tenían una absorbancia de rayos UV óptima en la longitud de onda más corta con capacidad del detector MWD de 210 nm (ancho de banda de 15 nm). Todos los compuestos de los productos se calibraron para registrar su detección de rayos UV, mediante la correlación de su absorbancia de rayos UV con un rango de concentraciones. Se determinaron los rangos de respuesta lineal de cada compuesto, y el rango de concentraciones más compatible que se encontró para todos los compuestos de interés estaba entre 5 x 10⁻³ M y 1 x 10⁻³ M. De este modo, se logró una adecuada detección cuantitativa de la mayoría de los productos con una dilución 1 a 100 de muestras obtenidas del aparato antes del análisis por HPLC (una dilución de 1 a 100 significaría que si se comienza con una solución precursora de 0,5 M, todo producto generado en un rendimiento de entre 20 % - 100 % estaría incluido dentro del rango de respuesta lineal de las concentraciones). En los casos en que los compuestos estaban fuera de este rango de respuesta lineal (p.ej., un rendimiento de menos del 20%), se llevó a cabo un segundo análisis por HPLC utilizando una dilución de 1 a 10. Los compuestos que no se cuantificaron en forma precisa utilizando el método de dilución de 1 a 10 se consideraron como traza de la concentración y por lo tanto, como insignificantes.

No se pudo cuantificar un número limitado de componentes del producto mediante HPLC con detección de rayos UV, ya sea debido a su pobre absorbancia de rayos UV o debido a problemas de coelución durante la separación cromatográfica. Por el contrario, estos componentes se cuantificaron por ¹H NMR, utilizando un sistema de NMR Bruker dpx de 300 Mhz. Las muestras del producto se analizaron en forma acuosa según eran producidas por el aparato (proporcionando una suma de concentraciones de productos de aproximadamente 0,25 M después de la dilución mediante la corriente de neutralización), se diluyeron en D₂O (Aldrich, 99,98 %) en una relación de 1:2 respectivamente. No se agregó un estándar interno, y las concentraciones de las distintas especies se estandarizaron en comparación con un pico de resonancia bien resuelto de un componente cuya concentración se conoció en forma precisa a partir del análisis por HPLC. Para este fin, se seleccionó ya sea el pico de resonancia de protones de característica de CH₂ no terminal de ácido itacónico, δ 3,18 ppm (equivalente a 2 protones), o la característica de CH₃ metilo terminal de ácido metacrílico, δ 1,79 ppm (equivalente a 3 protones), según cuál fuera mayor. Se podrían usar las integrales de todos los otros picos de resonancia en el espectro para cuantificar todas las otras especies químicas de la mezcla del producto en base a la concentración de ácido itacónico o metacrílico según se determinó previamente mediante detección de rayos UV; sin embargo, en los casos en los que estaba disponible la cuantificación de componentes tanto de detección de rayos UV y de NMR, se seleccionó la detección de rayos UV (por medio de HPLC) con preferencia debido a una mayor precisión; sin embargo se compararon las cuantificaciones de NMR y UV, y se utilizaron para evaluar la continuidad y fiabilidad entre las dos técnicas analíticas, y evaluar en última instancia la precisión de la cuantificación de los productos que se podría determinar solamente a partir del análisis por NMR. Los productos que se cuantificaron exclusivamente por medio del análisis por NMR eran de la siguiente manera: acetona, para la cual se utilizó el pico de resonancia a δ 2,13 ppm, equivalente a 6 protones; ácido hidroxisobutírico, para el cual se utilizó el pico de resonancia a δ 1,27 ppm, equivalente a 6 protones; ácido paracónico, para el cual se usó el pico de resonancia a δ 3,9 ppm, equivalente a un único protón.

Se modeló la formación y descomposición de ácido protónico a propeno a partir de los datos empíricos para proporcionar una estimación cuantitativa de propeno. También se llevó a cabo una estimación de propeno utilizando micro GC para verificar la validez del modelo.

Se llevó a cabo una serie de experimentos de descarboxilación en ácido itacónico (IC), citracónico (CC) y mesacónico (MC) a distintas temperaturas y tiempos de residencia de acuerdo con el procedimiento anterior. Los resultados se muestran a continuación.

Tabla 1 Rendimiento y selectividad a distintas temperaturas

Ejemplo	Tiempo resp/s	Temp., °C	Rend. En % en moles de pirúvico	CC	Citramálico	IC	HIB	MC	MAA	Crotónico	Paracónico	Propeno	Selecti-vidad
2(IC)	160	245	0,00	41,40	0,00	15,55	1,70	15,48	16,15	0,05	9,62	0,05	99,38
3(CC)	140	250	0,39	39,85	0,00	15,44	1,38	17,61	16,18	0,02	9,02	0,11	96,88
4(IC)	90	250	0,21	44,33	0,00	16,20	1,01	13,99	14,30	0,00	9,91	0,06	98,21
5(IC)	300	250	1,26	28,11	0,00	10,88	5,36	16,76	29,72	0,00	7,30	0,61	94,08
6(MC)	140	250	0,16	45,82	0,00	16,93	1,10	13,42	11,63	0,00	10,94	0,10	98,64
7(IC)	90	260	0,48	36,39	0,00	13,35	2,23	15,98	22,36	0,20	8,17	0,85	93,62
8((CC)	80	260	0,86	38,11	0,00	14,50	1,72	16,21	20,64	0,25	7,27	0,44	93,01
9(MC)	80	260	0,33	29,53	0,00	11,27	0,48	46,37	8,12	0,00	3,70	0,12	93,71
10(IC)	90	270	0,96	28,57	0,00	10,69	4,12	16,10	32,23	0,32	5,25	1,76	91,37
11((CC)	80	270	1,47	29,37	0,00	11,51	4,28	16,45	31,67	0,63	3,72	0,89	91,35
12(MC)	80	270	0,98	30,27	0,00	11,34	1,6	36,77	16,39	0,33	2,01	0,31	91,01
Comp 4(IC)	210	280	4,01	5,91	0,00	2,60	17,55	5,72	57,08	1,01	1,22	4,91	85,19
Comp 5(CC)	200	280	1,39	14,92	0,00	5,63	10,37	9,78	46,79	0,71	2,64	7,78	82,58
Comp 6 (MC)	200	280	1,21	18,79	0,00	7,09	8,18	12,49	42,74	0,64	3,29	5,57	85,21
Comp 7(IC)	150	300	4,14	1,47	0,00	0,72	20,27	1,68	63,13	1,05	1,17	6,31	84,53
Comp 8(CC)	200	300	3,02	2,86	0,00	1,00	15,66	1,72	55,85	1,14	2,92	16,03	73,44
Comp 9(MC)	200	300	2,96	3,55	0,00	1,33	15,2	2,29	56,42	1,15	2,86	14,24	75,46

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de ácido metacrílico mediante la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado a partir de ácido itacónico, citracónico o mesacónico o mezclas de los mismos, en donde la descarboxilación se lleva a cabo a más de 240 y hasta 275°C.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la descarboxilación está dentro del rango de temperaturas entre 245 y hasta 275°C.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en donde los reactivos de ácido dicarboxílico y preferiblemente el catalizador de base están en solución acuosa.
4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la reacción de descarboxilación se lleva a cabo a presiones adecuadas en exceso de presión atmosférica.
5. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador de base comprende un óxido, hidróxido, carbonato, acetato (etanoato), alcóxido, hidrogenocarbonato o sal de metal de un ácido di- o tricarboxílico que puede descomponerse, o un compuesto de amonio cuaternario de uno de los anteriores, o una o más aminas.
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el catalizador de base se selecciona de uno o más de los siguientes: LiOH, NaOH, KOH, Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Ba(OH)₂, CsOH, Sr(OH)₂, RbOH, NH₄OH, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Rb₂CO₃, Cs₂CO₃, MgCO₃, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃, (NH₄)₂CO₃, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, RbHCO₃, CsHCO₃, Mg(HCO₃)₂, Ca(HCO₃)₂, Sr(HCO₃)₂, Ba(HCO₃)₂, NH₄HCO₃, Li₂O, Na₂O, K₂O, Rb₂O, Cs₂O, MgO, CaO, SrO, BaO, Li(OR¹), Na(OR¹), K(OR¹), Rb(OR¹), Cs(OR¹), Mg(OR¹)₂, Ca(OR¹)₂, Sr(OR¹)₂, Ba(OR¹)₂, NH₄(OR¹) en donde R¹ es cualquier grupo alquilo ramificado, no ramificado o cíclico C₁ a C₆, que está opcionalmente sustituido con uno o más grupos funcionales; NH₄(RCO₂), Li(RCO₂), Na(RCO₂), K(RCO₂), Rb(RCO₂), Cs(RCO₂), Mg(RCO₂)₂, Ca(RCO₂)₂, Sr(RCO₂)₂ o Ba(RCO₂)₂, en donde RCO₂ se selecciona a partir de citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato, citrato, oxalato y metacrilato; (NH₄)₂(CO₂RCO₂), Li₂(CO₂RCO₂), Na₂(CO₂RCO₂), K₂(CO₂RCO₂), Rb₂(CO₂RCO₂), Cs₂(CO₂RCO₂), Mg(CO₂RCO₂), Ca(CO₂RCO₂), Sr(CO₂RCO₂), Ba(CO₂RCO₂), (NH₄)₂(CO₂RCO₂), en donde CO₂RCO₂ se selecciona a partir de citramalato, mesaconato, citraconato, itaconato y oxalato; (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Li₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Na₃(CO₂R(CO₂)CO₂), K₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Rb₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Cs₃(CO₂R(CO₂)CO₂), Mg₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ca₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Sr₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, Ba₃(CO₂R(CO₂)CO₂)₂, (NH₄)₃(CO₂R(CO₂)CO₂), en donde CO₂R(CO₂)CO₂ se selecciona a partir de citrato, isocitrato y aconitato; metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, ciclohexilamina, anilina; y R₄NOH en donde R se selecciona a partir de metilo, etilo, propilo, butilo.
7. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo.
8. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la relación molar efectiva de la base OH⁻:ácido está entre 0.001-2:1.
9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el producto de ácido metacrílico se esterifica para producir un éster del mismo.
10. Un método para preparar polímeros o copolímeros de ácido metacrílico o ésteres de ácido metacrílico, que comprende los pasos de
- (i) preparación de ácido metacrílico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8;
- (ii) esterificación opcional del ácido metacrílico preparado en (i) para producir el éster de ácido metacrílico;
- (iii) polimerización del ácido metacrílico preparado en (i) y/o el éster preparado en (ii), opcionalmente con uno o más comonomeros, para producir polímeros o copolímeros de los mismos.
11. Un método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el éster de ácido metacrílico de (ii) anterior se selecciona de ésteres de alquilo C1-C12 o hidroxialquilo C2-C12, glicidilo, isobornilo, dimetilaminoetilo y tripropilenglicol.
12. Un proceso para la producción de ácido metacrílico que comprende:
- proveer una fuente de un preácido seleccionado de ácido aconítico, cítrico y/o isocítrico;
- llevar a cabo un paso de descarboxilación y, en caso de ser necesario, un paso de deshidratación en la fuente de preácido mediante la exposición de la fuente del mismo en presencia o ausencia del catalizador de base a una

temperatura lo suficientemente alta para proveer ácido itacónico, mesacónico y/o citracónico; y

un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8 para proveer ácido metacrílico.

5 13. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la concentración del(los) reactivo(s) de ácido dicarboxílico es de al menos 0,1M.

14. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en donde la concentración del catalizador de la mezcla de reacción es de al menos 0,1M.

10 15. Un proceso para la producción de ácido metacrílico mediante la descarboxilación catalizada por base de al menos un ácido dicarboxílico seleccionado a partir de ácido itacónico, citracónico o mesacónico o mezclas de los mismos, en donde la descarboxilación se lleva a cabo en el rango de temperaturas entre 240 y 290°C y el(los) reactivo(s) de ácido(s) dicarboxílico(s) se expone(n) a las condiciones de la reacción por un período de tiempo de al
15 menos 80 segundos.

