

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 790 897**

51 Int. Cl.:

C07C 67/60 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.12.2009 PCT/GB2009/051693**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2010 WO10070325**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.12.2009 E 09771405 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2020 EP 2370393**

54 Título: **Un procedimiento de purificación de metacrilato de metilo**

30 Prioridad:

18.12.2008 GB 0823075

18.06.2009 GB 0910498

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

29.10.2020

73 Titular/es:

LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED (100.0%)

Cassel Works, New Road

Billingham TS23 1LE, GB

72 Inventor/es:

JOHNSON, DAVID, WILLIAM y

MORRIS, TREVOR, HUW

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 790 897 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 procedimiento de purificación de metacrilato de metilo

La presente invención se refiere a un procedimiento de purificación, particularmente a un procedimiento para purificar metacrilato de metilo (MMA).

5 El MMA es una sustancia química bien conocida y tiene muchos usos, pero en gran parte se usa como monómero en la producción de polimetacrilato de metilo (PMMA). El PMMA a menudo se forma en láminas delgadas que se pueden moldear en una variedad de formas según lo requiera un uso particular.

10 Cuando se prepara PMMA, es importante que el MMA utilizado sea de la más alta pureza, porque incluso niveles bajos de impureza pueden conducir a un producto de PMMA que tiene un aspecto turbio o apagado o está descolorido. Además, los bajos niveles de impureza en el MMA pueden conducir a un cambio en las propiedades estructurales del producto de PMMA que puede tener efectos no deseados. Por lo tanto, es importante poder proporcionar MMA, el monómero para PMMA, con un alto grado de pureza para tratar de reducir la aparición de estos problemas.

15 El MMA se puede producir de muchas maneras. Por ejemplo, reacción de cianohidrina de acetona, metanol y ácido sulfúrico concentrado; oxidación de alcohol butílico terciario a metacroleína, y después a ácido metacrílico seguido de esterificación con metanol; alternativamente reacciones catalizadas como se describe en el documento EP 1.073.517. Tales reacciones y muchas otras conocidas en la técnica proporcionan una corriente de MMA que comúnmente contiene impurezas en ella que pueden causar problemas como los discutidos anteriormente cuando el MMA se polimeriza para formar PMMA. En consecuencia, es habitual intentar purificar la corriente de MMA antes de la polimerización.

20 Se sabe cómo separar las impurezas que tienen puntos de ebullición que son significativamente diferentes al MMA por destilación. Sin embargo, este método de separación es difícil de lograr cuando las impurezas tienen un punto de ebullición similar al MMA.

La patente japonesa 58-183641 describe el uso de un catalizador ácido para tratar impurezas en metacrilato de metilo bruto.

25 La solicitud de patente japonesa 63-127952 enseña el uso de compuestos que contienen grupos de ácido sulfónico para tratar metacrilato de metilo de alta pureza.

La patente US 4.625.059, concedida a Mitsubishi Petrochemical, muestra el uso de lechos fijos de resina de intercambio iónico ácido para eliminar impurezas del MMA bruto.

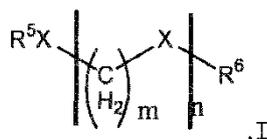
30 El documento WO99/26915A1 describe un procedimiento para eliminar compuestos de carbonilo del metacrilato de metilo.

El documento JP H11 60536 A describe un procedimiento complejo de múltiples etapas para la purificación del ácido metacrílico producido por la oxidación catalítica en fase gaseosa de un compuesto de C4.

35 Por lo tanto, el MMA bruto obtenido por una serie de rutas de procedimiento contiene una amplia gama de impurezas que son difíciles de eliminar por destilación. El MMA producido por la condensación de formaldehído con propionato de metilo contiene adicionalmente otras impurezas aún no definidas, tales como compuestos formadores de color que no se describen en los procedimientos de producción de MMA de la técnica anterior.

Es un objeto de los aspectos de la presente invención proporcionar una solución para la eliminación de estas u otras impurezas mediante la purificación de MMA.

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para purificar metacrilato de metilo (MMA), que comprende poner en contacto MMA líquido que tiene impurezas en él con una resina de ácido sulfónico, en presencia de formaldehído o una fuente adecuada de metileno o etileno de fórmula I como se define a continuación:



45 en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos de C₁-C₁₂, preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₂, alquenilo o arilo como se define aquí, o H; más preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₀, o H; lo más preferible, alquilo de C₁-C₆ o H; especialmente, metilo o H;

X es O;

n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente, 1 a 10, más preferiblemente 1 a 5, especialmente, 1-3;
y m es 1 o 2, preferiblemente 1.

En una realización particularmente preferida, el compuesto de fórmula I deriva de formaldehído en presencia de metanol y/o agua. En tal caso, el compuesto de fórmula I puede definirse como una fuente adecuada de formaldehído.

- 5 Para evitar dudas, una fuente adecuada de formaldehído incluye cualquier composición en equilibrio que pueda proporcionar una fuente de formaldehído. Ejemplos de tales incluyen, pero no se restringen a, metilal (1,1 dimetoximetano), polioximetilenos $-(CH_2-O)_i-$, en los que $i = 1$ a 100, formalina (formaldehído, metanol, agua), y otras composiciones en equilibrio, tales como una mezcla de formaldehído, metanol y propionato de metilo.
- 10 Típicamente, los polioximetilenos son formales superiores de formaldehído y metanol $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ ("formal-i"), en los que $i = 1$ a 100, preferiblemente, 1-5, especialmente 1-3, u otros polioximetilenos con al menos un grupo terminal no metilo. Por lo tanto, la fuente de formaldehído también puede ser un polioximetileno de fórmula $R_1-O-(CH_2-O)_i-R_2$, en la que R_1 y R_2 pueden ser el mismo o diferentes grupos, y al menos uno se selecciona de un grupo alquilo de C_2-C_{10} , por ejemplo $R_1 =$ isobutilo y $R_2 =$ metilo.
- 15 Preferiblemente, el formaldehído o la cantidad de formaldehído que puede liberarse de una fuente adecuada de formaldehído está presente en una cantidad entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso con respecto al peso de MMA líquido.
- Preferiblemente, la fuente adecuada de formaldehído se selecciona de 1,1 dimetoximetano, formales superiores de formaldehído y metanol, por ejemplo $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$, en los que $i = 2$ o más como se indica anteriormente, formalina, o una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.
- 20 Preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación 25 a 65%: 0,01 a 25%: 25 a 70% en peso. Más preferiblemente, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación 30 a 60%: 0,03 a 20%: 35 a 60% en peso. Lo más preferible, por el término formalina se entiende una mezcla de formaldehído:metanol:agua en la relación 35 a 55%: 0,05 a 18%: 42 a 53% en peso.
- 25 Preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos del 5% en peso de agua. Más preferiblemente, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene menos del 1% en peso de agua. Lo más preferible, la mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo contiene 0,1 a 0,5% en peso de agua.
- Preferiblemente, la fuente adecuada de formaldehído tiene un punto de ebullición en el intervalo de 69 a 73°C a 0,75 bares absolutos.
- 30 Preferiblemente, el formaldehído o fuente del mismo se mezcla con el MMA líquido impuro antes del contacto con la resina de ácido sulfónico. Típicamente, en un procedimiento continuo o semicontinuo, una corriente de MMA líquido impuro se mezcla con una corriente que contiene el formaldehído o fuente del mismo para formar una corriente líquida combinada, antes del contacto con la resina de ácido sulfónico. Por lo tanto, el formaldehído está presente en una cantidad entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso en la corriente líquida combinada.
- 35 Alternativamente, o adicionalmente, la fuente de formaldehído puede estar presente como una impureza en el MMA, preferiblemente como una impureza de ebullición cercana antes del contacto con la resina de ácido sulfónico. En tales casos, el paso del MMA impuro sobre el lecho de resina de intercambio iónico actúa para eliminar o reducir la concentración de la fuente de formaldehído y/o cambiar su composición a un componente pesado o ligero que se pueda separar fácilmente del MMA por destilación.
- 40 Preferiblemente, la impureza de ebullición cercana presente como una impureza en el MMA es formal-2 ($CH_3-O-(CH_2-O)_2-CH_3$).
- Preferiblemente, el componente ligero con respecto a la separación de MMA es dimetoximetano. Preferiblemente, el dimetoximetano se separa del MMA por destilación.
- 45 Preferiblemente, el procedimiento de purificación de la invención se realiza a una temperatura entre 25 y 100°C. Más preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 40 y 90°C. Más preferiblemente, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 80°C. Lo más preferible, el procedimiento se lleva a cabo a una temperatura entre 50 y 70°C.
- 50 Preferiblemente, la resina de ácido sulfónico comprende un lecho empaquetado. Preferiblemente, la resina de ácido sulfónico comprende una resina a base de polímero fuertemente ácida, macroporosa. Lo más preferible, la resina de ácido sulfónico comprende una resina de poliestireno reticulado en forma de perla esférica con un tamaño de perla de 0,4 a 1,64 mm, con entre 0,5 y 3,0 equivalentes por litro de grupos de ácido sulfónico (preferiblemente entre 0,7 y 2,5), con una estructura de poro grande con un diámetro medio de poros entre 15 nm y 90 nm (preferiblemente entre 20 nm y 70 nm), área de superficie entre 15 m^2g^{-1} y 100 m^2g^{-1} (preferiblemente entre 20 m^2g^{-1} y 80 m^2g^{-1}), y un volumen

de poro medido por el grado de retención de agua por unidad de resina húmeda de entre 30 y 80% (preferiblemente 40-70%). Preferiblemente, la resina de intercambio iónico ácida es una resina macrorreticular.

Preferiblemente, al menos un éster de ácido carboxílico también está presente en el procedimiento de purificación. Preferiblemente, el o cada éster de ácido carboxílico se selecciona del éster metílico, etílico o propílico de cualquier ácido carboxílico de C₂ a C₆ lineal o ramificado. Más preferiblemente, el o cada al menos un ácido carboxílico se selecciona del éster metílico o etílico de cualquier ácido carboxílico de C₂ a C₄ ramificado o no ramificado. Los ejemplos de ésteres de ácido carboxílico adecuados incluyen, pero no se restringen a, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de propilo, butanoato de metilo, isobutirato de metilo, butanoato de etilo, butanoato de propilo, butanoato de butilo. En una realización preferida, el propionato de metilo o el isobutirato de metilo también están presentes en el procedimiento de purificación.

Típicamente, en un procedimiento continuo o semicontinuo, al menos un éster de ácido carboxílico ya está presente en la corriente de MMA líquido impuro antes del contacto con la resina de ácido sulfónico. Por lo tanto, típicamente, en tales realizaciones, el al menos un éster de ácido carboxílico forma parte de la corriente líquida combinada.

Típicamente, las impurezas tienen un punto de ebullición que hace que la separación por destilación sea ineficaz. Típicamente, las impurezas tienen un punto de ebullición dentro de los 15°C de MMA. Más típicamente, las impurezas tienen un punto de ebullición dentro de 10°C de MMA. Lo más típico, las impurezas tienen un punto de ebullición dentro de los 5°C de MMA. Generalmente, las impurezas tienen un punto de ebullición que es aproximadamente el mismo que el de MMA, es decir, dentro de 1 o 2°C. Las impurezas pueden tener puntos de ebullición como componentes puros que son más de 15°C de MMA si exhiben un comportamiento de destilación no ideal, en combinación con MMA o con una o más impurezas, o con MMA y otra impureza, dificultando mucho tales efectos físicos la separación mediante destilación de la impureza de MMA. Ejemplos de tales efectos físicos son la formación de azeótropos de alto o bajo punto de ebullición.

Se ha encontrado que la invención es particularmente útil en la eliminación de varias impurezas en el líquido impuro de MMA. Se ha encontrado que las impurezas pueden comprender isobutiraldehído, ya sea como isobutiraldehído o en un compuesto que regenera isobutiraldehído cuando se expone a la resina de intercambio iónico de ácido sulfónico. Los ejemplos de tales compuestos incluyen los mono- o di-acetales de isobutiraldehído con un alcohol ramificado o no ramificado de C₁ a C₆, en particular 2,2-dimetoxipropano, y alcohol metilílico.

La eliminación del isobutiraldehído usando la combinación formaldehído/resina es ventajosa, aunque el isobutiraldehído se separe del MMA como una impureza de bajo punto de ebullición. La eliminación del isobutiraldehído en la columna de impurezas de bajo punto de ebullición (ligeros) corre el riesgo de iniciación de la polimerización por isobutiraldehído/oxígeno en los productos de cabeza de la columna de ligeros, que son predominantemente MMA y tienen que ser alimentados con oxígeno para que los estabilizadores de polimerización sean eficaces.

Además, el reciclaje de isobutiraldehído provoca una conversión lenta a isobutanol sobre el catalizador. El isobutanol escapa al producto puro de MMA, tanto reduciendo la especificación como también proporcionando un problema con la lámina gruesa a medida que reacciona con los iniciadores de polimerización, lo que aumenta la demanda de tales iniciadores que están invariablemente coloreados en sus formas no reaccionadas y reaccionadas (con isobutanol). Este es un problema con los grados de acuario y algunos otros en los que se requieren niveles muy bajos de iniciadores.

Otras impurezas que se han eliminado ventajosamente incluyen dienos de C₄-C₂₀ opcionalmente sustituidos. Se ha encontrado que la invención es particularmente útil para tales dienos. Los dienos sustituidos útiles que se pueden eliminar son mono- a tetraalquil C₁₋₆ dienos de C₄-C₂₀, tales como dienos de C₄-C₈, por ejemplo mono- o dialquil hexadienos. Se ha encontrado que los ejemplos de dienos incluyen, pero no se restringen a, cualquiera de los siguientes: 2,5-dimetil-2,4-hexadieno; 2,5-dimetil-1,5-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno; trans 2-metil-2,4-hexadieno; cis 2-metil-2,4-hexadieno; 2-metil-3,5-hexadieno; 2-metil-1,3-hexadieno; 2,5-dimetil-1,3-hexadieno y 1,6-heptadieno.

Además, las impurezas también pueden comprender típicamente trienos de C₆-C₂₀ opcionalmente sustituidos. Los ejemplos de trienos incluyen, pero no se restringen a, cualquiera de los siguientes: heptatrieno, cicloheptatrieno.

Se ha encontrado que la invención es especialmente eficiente para dienos de C₄-C₂₀ o trienos de C₆-C₂₀ con uno o más carbonos enílicos internos sustituidos, preferiblemente, sustituidos con alquilo, más preferiblemente, alquilo de C₁₋₆, o carbonos enílicos terminales di-sustituidos, preferiblemente, sustituidos alquilo, más preferiblemente, con alquilo de C₁₋₆, carbonos enílicos los cuales son capaces de ese modo de formar carbocationes terciarios. Lo más preferible, la invención es para la eliminación de dienos de C₄-C₂₀, opcionalmente, sustituidos como se definió anteriormente. Los dienos particularmente preferidos para la eliminación por la presente invención son: trans 2-metil-2,4-hexadieno; cis 2-metil-2,4-hexadieno; 2-metil-3,5-hexadieno; 2-metil-1,3-hexadieno; 2,5-dimetil-1,3-hexadieno y 1,6-heptadieno, en particular trans 2-metil-2,4-hexadieno y cis 2-metil-2,4-hexadieno.

Otras impurezas que pueden eliminarse mediante la práctica de la presente invención también comprenden típicamente aldehídos y cetonas insaturados opcionalmente sustituidos. Los ejemplos de tales compuestos de

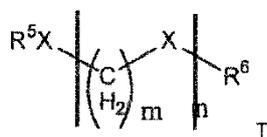
aldehído o cetona incluyen R'C=OR", en los que R' puede ser hidrógeno, alquilo, alqueno o arilo opcionalmente sustituido, más preferiblemente, alquilo de C₁₋₆, alqueno de C₁₋₆ o arilo, y R" puede ser alquilo, alqueno o arilo opcionalmente sustituido, más preferiblemente, alquilo de C₁₋₆, alqueno de C₁₋₆ o fenilo.

Además, el 2-metilen-3-buten-al también puede estar presente y eliminarse mediante el procedimiento de la invención. Ventajosamente, esta impureza puede estar de otro modo formando color en el MMA.

Las impurezas adicionales adecuadas incluyen: divinil cetona, etil vinil cetona, dietil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metilen 1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol, tolueno, y pentenales tal como 3-pental. Las impurezas adicionales preferidas que pueden eliminarse mediante la práctica de la presente invención son etil vinil cetona y divinil cetona.

Por consiguiente, la presente invención es particularmente beneficiosa para la eliminación de trans 2-metil-2,4-hexadieno; cis 2-metil-2,4-hexadieno; etil vinil cetona y divinil cetona.

Un procedimiento adecuado para preparar el MMA antes de la purificación por contacto con formaldehído o una fuente de metileno o etileno comprende poner en contacto propionato de metilo con una fuente adecuada de metileno de fórmula I como se define a continuación:



en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos de C₁-C₁₂, preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₂, alqueno o arilo como se define aquí, o H; más preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₀, o H; lo más preferible, alquilo de C₁-C₆ o H; especialmente, metilo o H;

X es O;

n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente, 1 a 10, más preferiblemente 1 a 5, especialmente, 1-3;

y m es 1;

en presencia de un catalizador adecuado, y opcionalmente en presencia de un alcohol.

El procedimiento puede llevarse a cabo en presencia de al menos un estabilizador adecuado. Preferiblemente, el al menos un estabilizador puede seleccionarse de hidroquinona, p-metoxifenol, topanol-A (2-t-butil-4,6-dimetilfenol) o fenotiazina.

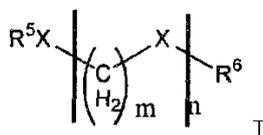
El término "alquilo", cuando se usa en el presente documento, significa que, a menos que se indique lo contrario, alquilo y alquilo de C₁ a C₁₀ incluye grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, y heptilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alquilo pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados (los grupos ramificados particularmente preferidos incluyen t-butilo e isopropilo), estar saturados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan, cada uno independientemente, hidrógeno, halo, arilo no sustituido o sustituido o alquilo no sustituido o sustituido, o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano y amino, y/o estar interrumpidos por uno o más (preferiblemente menos de 4) átomos de oxígeno, azufre, silicio, o por grupos silano o dialquilsilicio, o mezclas de los mismos.

El término "Ar" o "arilo", cuando se usa en el presente documento, incluye grupos aromáticos o pseudoaromáticos carbocíclicos de cinco a diez miembros, preferiblemente de cinco a ocho miembros, tales como aniones fenilo, ciclopentadienilo e indenilo y naftilo, grupos los cuales pueden estar no sustituidos o sustituidos con uno o más sustituyentes seleccionados de arilo no sustituido o sustituido, alquilo (grupo el cual puede estar él mismo no sustituido o sustituido o terminado como se define aquí), Het (grupo el cual puede estar él mismo no sustituido o sustituido o terminado como se define aquí), halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰ o C(S)NR²⁷R²⁸, en los que R¹⁹ a R³⁰ representan, cada uno independientemente, hidrógeno, arilo no sustituido o sustituido o alquilo (grupo alquilo el cual puede estar él mismo no sustituido o sustituido o terminado como se define aquí), o, en el caso de R²¹, halo, nitro, ciano o amino.

El término "alqueno", cuando se usa en el presente documento, significa alqueno de C₂ a C₁₀, e incluye grupos etenilo, propenilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. A menos que se especifique lo contrario, los grupos alqueno pueden, cuando hay un número suficiente de átomos de carbono, ser lineales o ramificados, ser cíclicos, acíclicos o parcialmente cíclicos/acíclicos, no estar sustituidos, estar sustituidos o terminados por uno o más sustituyentes seleccionados de halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arilo no sustituido o sustituido, o Het no sustituido o sustituido, en los que R¹⁹ a R³⁰ se definen de igual

desactivada tiene menos del 50% de eficacia en reaccionar con al menos un dieno en comparación con su eficacia cuando no se usa.

Según un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona metacrilato de metilo, tal como MMA líquido, que tiene una o más de las impurezas indicadas aquí, que se ha puesto en contacto con una resina de ácido sulfónico en presencia de formaldehído o una fuente adecuada de metileno o etileno de fórmula I como se define a continuación:



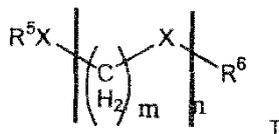
en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos de C₁-C₁₂, preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₂, alquenilo o arilo como se define aquí, o H; más preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₀, o H; lo más preferible, alquilo de C₁-C₆ o H; especialmente, metilo o H;

10 X es O;

n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente, 1 a 10, más preferiblemente 1 a 5, especialmente, 1-3;

y m es 1 o 2, preferiblemente 1, cuando está en la fase líquida.

Según un cuarto aspecto de la presente invención, se proporciona un polímero que comprende residuos de metacrilato de metilo, residuos de metacrilato de metilo los cuales se han puesto en contacto con una resina de ácido sulfónico en presencia de formaldehído o una fuente adecuada de metileno o etileno de fórmula I como se define a continuación:



en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos de C₁-C₁₂, preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₂, alquenilo o arilo como se define aquí, o H; más preferiblemente, alquilo de C₁-C₁₀, o H; lo más preferible, alquilo de C₁-C₆ o H; especialmente, metilo o H;

20 X es O;

n es un número entero de 1 a 100, preferiblemente, 1 a 10, más preferiblemente 1 a 5, especialmente, 1-3;

y m es 1 o 2, preferiblemente 1, cuando está en la fase de monómero líquido.

Preferiblemente, el MMA impuro de la presente invención se produce por condensación de formaldehído con propionato de metilo. Se ha encontrado que la presente invención es particularmente ventajosa en la eliminación de impurezas del MMA líquido producido por dicho procedimiento. Típicamente, el MMA impuro para la purificación mediante la práctica de la presente invención se produce mediante la condensación de formaldehído con propionato de metilo en presencia de un catalizador básico adecuado y, opcionalmente, metanol, para evitar la formación de ácido. Un catalizador básico adecuado para la reacción de condensación es una sílice dopada con metal alcalino tal como cesio sobre sílice (Cs⁺/SiO₂). En tales casos, las sílices que pueden emplearse son preferiblemente sílices porosas de gran área superficial, tales como sílices de gel, sílices de gel precipitadas, y sílices pirogénicas aglomeradas. Preferiblemente, el metal alcalino está presente en el catalizador de sílice en el intervalo 1-10% p/p (expresado como metal).

La invención se ilustrará ahora mediante los siguientes ejemplos y con referencia a la figura, en la que:

La Figura 1 es una gráfica de eliminación de divinilcetona con respecto a la alimentación de formaldehído.

35 Ejemplos

Ejemplo 1

100 g de resina de intercambio iónico de ácido sulfónico fuerte Lewatit 2314 humedecida con agua, suministrada por Lanxess, se lavó dejando que el metanol fluyera por una columna de vidrio empaquetada con la resina a un caudal de 1 volumen de lecho por hora hasta que el eluyente, inicialmente marrón, se volvió incoloro al ojo. Luego se lavó con MMA puro hasta que la concentración de metanol cayó a 100 ppm. Se colocaron 20 g de dicha resina en un matraz

5 de fondo redondo de 3 bocas equipado con un agitador magnético, un termómetro, y un condensador de reflujo enfriado por agua. Se colocaron en el matraz 50 ml de una muestra de MMA pura a la que se habían añadido 100 ppm de 2-metil-1,5-hexadieno. El matraz se colocó en un baño de aceite precalentado, y las muestras se tomaron con una pipeta del matraz a intervalos definidos. Se usó el mismo lote de resina para cada experimento. Las muestras se analizaron en un Varian GC equipado con una columna capilar CPSil 1701. El 2-metil-1,5-hexadieno se isomerizó rápidamente para formar 2-metil-2,5-hexadieno. Este componente desapareció entonces muy lentamente para formar 2-metil-2,4-hexadieno. El experimento se realizó tres veces, a 70°C, 50°C y 30°C. Los % en peso de cada componente se muestran en las tablas 1, 3 y 5.

Ejemplo 2

10 Se repitió el Ejemplo 1, pero en este caso se añadieron 1000 o 7000 ppm de 1,1-dimetoximetano a la disolución de MMA antes de calentarla. Los % en peso de cada componente se muestran en las tablas 2, 4 y 6.

Ejemplo 3

15 Se repitió el Ejemplo 1, excepto que se usó una mezcla de 100 ppm de 2,5-dimetil-1,5-hexadieno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno en lugar de 100 ppm de 2-metil-1,5 hexadieno. Los % en peso de cada componente a tres temperaturas diferentes se muestran en las tablas 7, 9 y 11.

Ejemplo 4

Se repitió el Ejemplo 3, excepto que se añadieron 1000 o 7000 ppm de 1,1-dimetoximetano a la disolución de MMA antes de calentarla.

Los % en peso de cada componente a cada temperatura de calentamiento se muestran en las tablas 8, 10 y 12.

20 Las tablas 7-12 muestran la cantidad de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno presente a diferentes intervalos de tiempo y diferentes temperaturas con y sin 1,1-dimetoximetano presente.

Tabla 1 70°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0109%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0083%	0,0072%	0,0052%	0,0031%	0,0014%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0005%	0,0019%	0,0022%	0,0027%	0,0025%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

Tabla 2 70°C, 1000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0117%	0,0007%	0,0004%	0,0005%	0,0005%	0,0006%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0054%	0,0027%	0,0011%	0,0009%	0,0006%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

25

Tabla 3 50°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0109%	0,0003%	0,0004%	0,0005%	0,0000%	0,0000%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0076%	0,0072%	0,0068%	0,0065%	0,0049%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0001%	0,0003%	0,0007%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

Tabla 4 50°C, 1000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0111%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0062%	0,0047%	0,0031%	0,0014%	0,0008%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

5

Tabla 5 30°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0132%	0,0002%	0,0002%	0,0002%	0,0002%	0,0001%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0067%	0,0070%	0,0065%	0,0065%	0,0063%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

Tabla 6 30°C, 7000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2Me-1,5-hexadieno	0,0121%	0,0007%	0,0002%	0,0002%	0,0000%	0,0000%
2Me-2,5-hexadieno	0,0000%	0,0064%	0,0052%	0,0031%	0,0009%	0,0000%
Trans-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Cis-2-Me-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

10 En ausencia de 1,1-dimetoximetano, el 2-metil-1,5-dimetilhexadieno se isomeriza rápidamente a 2-metil-2,5-hexadieno, y después se convierte lentamente en parte en 2-metil-2,4-hexadieno. En presencia de 1,1-dimetoximetano, hay una eliminación rápida de 2-metil-2,5-hexadieno después del procedimiento de isomerización, sin que se detecte 2-metil-2,4-hexadieno en el matraz.

ES 2 790 897 T3

Tabla 7 30°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-Dimetil-1,5-hexadieno	0,0034%	0,0000%	0,0049%	0,0027%	0,0035%	0,0034%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0060%	0,0054%	0,0044%

Tabla 8 30°C, 7000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	0,0069%	0,0023%	0,0024%	0,0027%	0,0023%	0,0025%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0082%	0,0068%	0,0039%	0,0018%	0,0000%	0,0000%

5

Tabla 9 50°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	0,0082%	0,0006%	0,0009%	0,0008%	0,0008%	0,0011%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0088%	0,0111%	0,0119%	0,0118%	0,0120%	0,0117%

Tabla 10 50°C 1000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	0,0057%	0,0013%	0,0016%	0,0015%	0,0017%	0,0016%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0064%	0,0090%	0,0071%	0,0047%	0,0018%	0,0013%

Tabla 11 70°C 0 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	0,0024%	0,0005%	0,0006%	0,0006%	0,0010%	0,0012%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0042%	0,0133%	0,0131%	0,0124%	0,0104%	0,0096%

10

Tabla 12 70°C 1000 ppm 1,1-dimetoximetano

Componente	Tiempo/min					
	0	5	10	20	40	60
2,5-dimetil-1,5-hexadieno	0,0027%	0,0013%	0,0010%	0,0008%	0,0007%	0,0003%
2,5-Dimetil-2,4-hexadieno	0,0049%	0,0050%	0,0027%	0,0014%	0,0009%	0,0006%

En ausencia de 1,1-dimetoximetano, la rápida isomerización de 2,5-dimetil-2,5-hexadieno a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno es seguida de una descomposición muy lenta de este último. Cuando el 1,1-dimetoximetano está presente en la disolución, hay una rápida descomposición de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno en un producto diferente.

- 5 Las constantes de velocidad de primer orden para la descomposición de 2-metil-2,5-hexadieno y 2,5-dimetil-2,4-hexadieno se enumeran en la tabla 13 para cada una de las condiciones.

Tabla 13

		Constante de velocidad de primer orden s ⁻¹		
		30°C	50°C	70°C
	[1,1-dimetoximetano]/ppm			
Constantes de velocidad para la descomposición de 2-metil-2,5-hexadieno	0	0,0015	0,007	0,0325
	1000		0,0367	0,1147
	7000	0,0581		
Constantes de velocidad para la descomposición de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno	0	0,0003	0,0063	0,0003
	1000		0,0365	0,0812
	7000	0,0878		

Por lo tanto, la adición de 1,1-dimetoximetano tiene un gran impacto en la velocidad de descomposición tanto para el 2-metil 2,5-hexadieno como para el 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

10 **Ejemplo 5**

Se utilizaron dos muestras de resina Lewatit 2431:

A Resina reciente

Esta se preparó lavando la resina con metanol que contiene 200 ppm de hidroquinona (HQ), y después MMA puro que contiene 100 ppm de HQ.

15 B Resina usada

Se usó una muestra que había estado expuesta a un flujo continuo de MMA impuro durante un período de 12 días. El MMA impuro derivó de un procedimiento que genera MMA por una reacción de condensación entre propionato de metilo y formaldehído.

- 20 Las dos muestras se analizaron con una mezcla de reacción de MMA impuro y que contenía los niveles de cis y trans-2-metil-2,4-hexadieno mostrados en la tabla y 100 ppm de HQ, utilizando el método del ejemplo 1 y a 50°C:

Las concentraciones de cada especie se muestran en la tabla 14 a continuación.

Tabla 14

		Tiempo de exposición/minutos						
		0	2	5	10	20	30	
Resina reciente	0 ppm 1,1-Dimetoximetano	t-2-Me-2,4-hexadieno	0,0035%	0,0011%	0,0004%	0,0002%	0,0000%	0,0000%
		c-2-Me-2,4-hexadieno	0,0040%	0,0003%	0,0001%	0,0001%	0,0000%	0,0000%
Resina usada	0 ppm 1,1-Dimetoximetano	t-2-Me-2,4-hexadieno	0,0035%	0,0022%	0,0021%	0,0016%	0,0007%	0,0002%
		c-2-Me-2,4-hexadieno	0,0040%	0,0014%	0,0008%	0,0007%	0,0003%	0,0001%
Resina reciente	+1000 ppm 1,1-Dimetoximetano	t-2-Me-2,4-hexadieno)	0,0041%	0,0008%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
		c-2-Me-2,4-hexadieno	0,0015%	0,0004%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
Resina usada	+1000 ppm 1,1-Dimetoximetano	t-2-Me-2,4-hexadieno)	0,0041%	0,0001%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
		c-2-Me-2,4-hexadieno	0,0015%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%

5 El cambio en la concentración de los 2-metilhexadienos con el tiempo se complica por estar en equilibrio en presencia de la resina de intercambio iónico ácida. Por lo tanto, se añadieron las concentraciones de los dienos para examinar la cinética de descomposición. Se encontró que sus concentraciones combinadas cayeron aproximadamente de forma exponencial con el tiempo. Las constantes de velocidad de primer orden derivadas de las dos resinas, con y sin especies que contienen formaldehído añadidas, se muestran en la tabla 15 a continuación:

Tabla 15

Comparación cinética	Resina reciente	Resina usada
Sin 1,1-dimetoximetano	0,5	0,09
1,1-dimetoximetano añadido	0,8	0,9

10 Sobre la resina reciente, hubo un aumento de aproximadamente el 50% en la velocidad de eliminación con la adición de 1,1-dimetoximetano. Sobre la resina que se había usado previamente, la velocidad de eliminación en ausencia de 1,1-dimetoximetano fue muy baja, solo el 17% de aquella en la resina reciente. Sin embargo, hubo un aumento de diez veces en la actividad de la resina usada en presencia de 1,1-dimetoximetano, de modo que la actividad fue tan buena como la de la resina reciente.

Este experimento demuestra que la adición de formaldehído es particularmente eficaz en resinas de intercambio iónico ácidas parcialmente desactivadas.

15 **Ejemplo 6**

20 Una muestra de MMA que contiene cis y trans 2-metil-2,4-hexadieno y otras impurezas y 100 ppm de HQ se hizo pasar como un líquido sobre un lecho fijo de 16 g de resina en un reactor de acero inoxidable de 0,5 pulgadas de diámetro exterior a presión atmosférica y 70°C. El caudal se ajustó para dar un tiempo de residencia de 31,7 minutos. Después de que se introdujo la alimentación, las muestras se dejaron durante 2 tiempos de residencia antes de que las muestras fueran recogidas y analizadas. El análisis de los niveles combinados de cis y trans 2-metil-2,4-dimetilhexadieno se compara con la corriente que contiene MMA sin tratar en la tabla 16.

Tabla 16

	comienzo	Resina reciente		
		80 ppm HCHO	200 ppm HCHO	320 ppm HCHO
Fuente de formalina				
1,1-dimetoximetano	0,0061%	0,0005%	0,0005%	0,0000%
Formalina al 37%	0,0061%	0,0012%	0,0000%	0,0000%
Corriente de procedimiento que contiene 81,5% de MeP, 10% de HCHO, 6,5% de metanol, 2% de otros	0,0061%	0,0007%	0,0006%	0,0000%
		Resina usada		
	comienzo	80 ppm HCHO	200 ppm HCHO	320 ppm HCHO
Fuente de formalina				
1,1-dimetoximetano	0,0061%	0,0018%	0,0017%	0,0000%
Formalina al 37%	0,0061%	0,0026%	0,0004%	0,0004%
Corriente de procedimiento que contiene 81,5% de MeP, 10% de HCHO, 6,5% de metanol, 2% de otros	0,0061%	0,0014%	0,0015%	0,0006%

Este experimento demuestra que no hay diferencia entre si el formaldehído se añade como 1,1-dimetoximetano, como formalina o como una corriente metanólica no acuosa de formaldehído.

Ejemplo 7

5 Se usó un lecho de 750 ml de resina de intercambio iónico ácida Lewatit 2431 para tratar MMA impuro que contenía diversas impurezas y 100 ppm de hidroquinona como estabilizador a un caudal de 600 g/hora. El flujo se mantuvo durante 62 días. Durante los primeros 62 días, las composiciones promedio de alimentación y salida en ppm para diversas impurezas y conversiones fraccionales se muestran en la tabla 17 para una alimentación de formaldehído de 17,5 ppm:

10

Tabla 17

	Alimentación	Salida	Conversión
Isobutiraldehído	96,1	37,4	61,1%
Metacroleína	3,2	0,1	96,4%
Isobutanol	50,7	27,7	45,3%
Pental	8,9	0,2	97,4%
Tolueno	18,9	17,6	7,1%

Se analizaron otras impurezas después de períodos de flujo más largos como se muestra en la tabla 18.

Tabla 18

Día 120-126	Alimentación	Salida	Conversión promedio
Etilisopropenilcetona	2,7	0,0	100,0%

15 Varios otros componentes requieren formaldehído para su eliminación cuando el lecho de resina ha estado funcionando durante mucho tiempo. La figura 1 y la tabla 19 muestran que el MMA que contiene divinil cetona (DVK) requiere alrededor de 60 ppm de formaldehído antes de eliminarse por completo.

20

Tabla 19

Tiempo en línea/días	Formaldehído contenido/ppm	Conversión fraccional de divinil cetona/%	Tiempo en línea/días	Formaldehído contenido/ppm	Conversión fraccional de divinil cetona/%
115	32	67%	121	204	100%
116	32	72%	121	173	100%
116	39	71%	122	162	100%
117	40	82%	122	143	100%
117	44	67%	123	141	100%
118	48	25%	123	144	100%

Tiempo en línea/días	Formaldehído contenido/ppm	Conversión fraccional de divinil cetona/%	Tiempo en línea/días	Formaldehído contenido/ppm	Conversión fraccional de divinil cetona/%
118	48	59%	124	143	100%
119	53	63%	124	153	100%
119	111	100%	125	147	100%
120	200	100%	125	152	100%
120	207	100%	126	161	100%

Ejemplo 8

5 Se lavó una resina de intercambio iónico reciente (alícuota de 800 ml) con metanol para eliminar el agua, a un caudal de 0,15 g/ml/h, hasta que el contenido de agua cayó por debajo del 0,2% en peso. Entonces se drenó para eliminar el exceso de metanol, y se lavó con MMA al mismo caudal hasta que el nivel de metanol cayó por debajo del 0,2% en peso. Dos volúmenes de MMA impuro que contiene 111 ppm de dietilcetona y 320 ppm de formal-2 (CH₃-O-(CH₂-O)₂-CH₃), (equivalente a 180 ppm de formaldehído contenido) a usar para el experimento se hicieron pasar entonces a través de la muestra de resina a 2 ml/min durante 80 min para reemplazar el MMA puro con el componente deseado. La resina se transfirió a una botella, la botella se rellenó con la muestra impura de MMA, y la muestra se roció con aire a través de una cánula para saturarla. La botella se cerró herméticamente, y después se colocó en un baño de aceite a 55°C. Periódicamente, se recogieron muestras para su análisis. El análisis se muestra en la tabla 20:

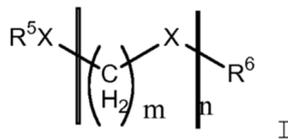
Tabla 20

Tiempo expuesto a resina en horas	[Dietilcetona]/ppm
0,0	111
0,7	103,5
2,5	102,5
3,8	95
4,8	91
5,8	110
6,3	70
8,0	66
9,5	55
11,7	31
14,75	37
15,5	38

Claramente, el procedimiento de la invención da como resultado una reducción drástica en el nivel de dietilcetona.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo (MMA), que comprende poner en contacto MMA líquido que tiene impurezas en él con una resina de ácido sulfónico, en presencia de formaldehído o una fuente de metileno o etileno de fórmula I como se define a continuación:



- 5 en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan independientemente de hidrocarburos de C₁-C₁₂, o H;
X es O;
n es un número entero de 1 a 100;
y m es 1 o 2.
- 10 2. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo (MMA) según la reivindicación 1, en el que el compuesto de fórmula I es una fuente de formaldehído.
3. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 2, en el que el formaldehído o la cantidad de formaldehído que puede liberarse de una fuente de formaldehído está presente en una cantidad entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso con respecto al peso de MMA líquido.
- 15 4. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 2 o 3, en el que la fuente de formaldehído se selecciona de 1,1 dimetoximetano, formales superiores de fórmula CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃ en la que i = 2 o más, formalina, o una mezcla que comprende formaldehído, metanol y propionato de metilo.
5. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el formaldehído o fuente del mismo se mezcla con el MMA líquido impuro antes del contacto con la resina de ácido sulfónico.
- 20 6. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 5, en el que en un procedimiento continuo o semicontinuo, una corriente de MMA líquido impuro se mezcla con una corriente que contiene el formaldehído o fuente del mismo para formar una corriente líquida combinada antes del contacto con la resina de ácido sulfónico.
7. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 6, en el que el formaldehído está presente por lo tanto en una cantidad entre 0,01 y 0,1 por ciento en peso en la corriente líquida combinada.
- 25 8. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de formaldehído está presente de forma alternativa o adicionalmente como una impureza en el MMA.
9. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 8, en el que la impureza en el MMA es formal-2 (CH₃-O-(CH₂-O)₂-CH₃).
10. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al menos un éster de ácido carboxílico también está presente en el procedimiento de purificación.
- 30 11. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según la reivindicación 10, en el que, en un procedimiento continuo o semicontinuo, el al menos un éster de ácido carboxílico ya está presente en la corriente de MMA líquido impuro antes del contacto con la resina de ácido sulfónico.
- 35 12. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las impurezas tienen un punto de ebullición dentro de los 15°C de MMA.
13. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en el que las impurezas se seleccionan de isobutiraldehído, ya sea como isobutiraldehído o en un compuesto que regenera isobutiraldehído cuando se expone a la resina de intercambio iónico de ácido sulfónico, trienos de C₆-C₂₀ opcionalmente sustituidos, aldehídos y cetonas insaturados opcionalmente sustituidos, divinil cetona, etil vinil cetona, dietil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metilen 1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol, tolueno, y pentenales tal como 3-pentalen.
- 40 14. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el procedimiento se lleva a cabo en presencia de al menos un estabilizador.
15. Un procedimiento para purificar metacrilato de metilo (MMA) según la reivindicación 1, en el que la resina de ácido sulfónico está desactivada al menos parcialmente.

Figura 1

