



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0922574-9 B1



(22) Data do Depósito: 11/12/2009

(45) Data de Concessão: 02/05/2018

(54) Título: PROCESSO PARA PURIFICAR METIL METACRILATO

(51) Int.Cl.: C07C 67/60; C07C 69/54

(30) Prioridade Unionista: 18/06/2009 GB 0910498.5, 18/12/2008 GB 0823075.7

(73) Titular(es): LUCITE INTERNATIONAL UK LIMITED

(72) Inventor(es): DAVID WILLIAM JOHNSON; TREVOR HUW MORRIS

“PROCESSO PARA PURIFICAR METIL METACRILATO”

A presente invenção refere-se a um processo de purificação, particularmente a um processo para purificar metil metacrilato (MMA).

MMA é uma substância química bem conhecida e possui muitos usos, mas em grande parte é usada como um monômero na produção de poli-metilmacrilato (PMMA). PMMA é frequentemente formado em finas lâminas que podem ser moldadas numa variedade de formas conforme requerido por um uso particular.

É importante quando se prepara PMMA, que o MMA usado seja da mais alta qualidade, porque mesmo níveis baixos de impureza podem levar a um produto de PMMA que apresenta um aspecto turvo ou opaco, ou é descolorido. Da mesma forma, níveis baixos de impureza no MMA podem levar a uma alteração nas propriedades estruturais do produto de PMMA, o que pode apresentar efeitos indesejados. Portanto, é importante ser capaz de proporcionar MMA, o monômero para PMMA, com um alto grau de pureza para experimentar e reduzir a ocorrência destes problemas.

MMA pode ser produzido de muitas maneiras. Por exemplo, a reação de acetona cianoidrina, metanol e ácido sulfúrico concentrado; oxidação de álcool de butila terciário a metacroleína e então a ácido metacrílico seguido de esterificação com metanol; alternativamente, reações catalisadas conforme reveladas na EP 1.073.517. Referidas reações e muitas outras conhecidas na arte proporcionam um fluxo de MMA que comumente contém impurezas contidas o que pode causar problemas, como aqueles revelados acima quando o MMA é polimerizado para formar PMMA. Consequentemente, é usual tentar purificar o fluxo de MMA antes da polimerização.

Sabe-se como separar impurezas apresentando pontos de ebulição que são significativamente diferentes ao MMA por destilação. No

entanto, um método de separação do tipo referido é difícil de conseguir onde as impurezas têm um ponto de ebulição similar ao do MMA.

A Patente Japonesa 58-183641 revela o uso de um catalisador de ácido para tratar impurezas em metil metacrilato bruto.

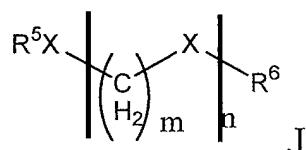
5 O Pedido de Patente Japonesa 63-127952 ensina o uso de compostos contendo grupo ácido sulfônico para tratar metil metacrilato de alta pureza.

A Patente U.S. nº 4.625.059, para Mitsubishi Petrochemical, mostra o uso de leitos fixados com resina de troca iônica ácido para remover 10 impurezas de MMA bruto.

Portanto, o MMA bruto preparado por diversas vias de processo contém uma ampla faixa de impurezas que são difíceis de remover por destilação. MMA produzido por meio da condensação de formaldeído com propionato de metila contém adicionalmente outras impurezas até aqui 15 indefinidas, como compostos formadores de cor que não são revelados em processos de produção de MMA do estado da técnica.

Constitui um objeto dos aspectos da presente invenção proporcionar uma solução para a remoção destas ou outras impurezas por meio de purificação do MMA.

20 De acordo com um primeiro aspecto da presente invenção proporciona-se um processo para purificar metil metacrilato (MMA) compreendendo contactar MMA líquido tendo impurezas contidas com uma resina de ácido sulfônico, na presença de formaldeído ou de uma fonte adequada de metileno ou etileno de fórmula I como definido abaixo:



25 sendo que R^5 e R^6 são selecionados independentemente dentre hidrocarbonetos com C_1-C_{12} , de preferência, C_1-C_{12} alquila, alquenila ou arila

como definido aqui, ou H, mais preferivelmente, C₁-C₁₀ alquila, ou H, da forma mais preferível, C₁-C₆ alquila ou H, particularmente, metila ou H;

X é O ou S, de preferência, O;

n é um número inteiro de 1 a 100, de preferência, de 1 a 10,

5 mais preferivelmente de 1 a 5, particularmente, 1-3;

e m é 1 ou 2, de preferência, 1.

Em uma concretização particularmente preferida o composto de fórmula I é derivado de formaldeído na presença de metanol e/ou água. Em um caso destes, o composto de fórmula I pode ser definido como uma fonte 10 adequada de formaldeído.

Para dirimir dúvidas, uma fonte adequada de formaldeído inclui qualquer composição de equilíbrio que pode proporcionar uma fonte de formaldeído. Exemplos disso incluem, embora sem restrição, metilal (1,1 dimetoximetano), polioximetilenos -(CH₂-O)_i sendo que i= de 1 a 100 formalina (formaldeído, metanol, água) e outras composições de equilíbrio, como uma mistura de formaldeído, metanol e propionato de metila.

Tipicamente, os polioximetilenos são formais superiores de formaldeído e metanol CH₃-O-(CH₂-O)_i-CH₃ (“formal-i”), sendo que i= de 1 a 100, de preferência, 1-5, particularmente 1-3, ou outros polioximetilenos 20 com pelo menos um grupo terminal não-metila. Portanto, a fonte de formaldeído também pode ser um polioximetíleno de fórmula R₁-O-(CH₂-O)_iR₂, sendo que R₁ e R₂ pode ser o mesmo grupo ou grupos diferentes e pelo menos um é selecionado dentre um grupo C₂-C₁₀ alquila, por exemplo R₁ = isobutila e R₂ = metila.

25 De preferência, o formaldeído ou a quantidade de formaldeído que pode ser liberada de uma fonte adequada de formaldeído está presente numa quantidade entre 0,01 e 0,1 porcento em peso relativamente ao peso do MMA líquido.

De preferência, a fonte adequada de formaldeído é selecionada

dentre 1,1 dimetoximetano, formais superiores de formaldeído e metanol, por exemplo, $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ sendo que $i=2$ ou mais como apresentado acima, formalina ou uma mistura compreendendo formaldeído, metanol e propionato de metila.

5 De preferência, pelo termo formalina compreende-se uma mistura de formaldeído:metanol:água na relação de 25 a 65 %: de 0,01 a 25 %: de 25 a 70 % em peso. Mais preferivelmente, pelo termo formalina compreende-se uma mistura de formaldeído:metanol:água na relação de 30 a 60 %: de 0,03 a 20 %: de 35 a 60 % em peso. Da forma mais preferível, pelo 10 termo formalina compreende-se uma mistura de formaldeído:metanol:água na relação de 35 a 55 %: de 0,05 a 18 %: de 42 a 53 % em peso.

De preferência, a mistura compreendendo formaldeído, metanol e propionato de metila contém menos de 5 % em peso de água. Mais preferivelmente, a mistura compreendendo formaldeído, metanol e propionato 15 de metila contém menos de 1 % em peso de água. Da forma mais preferível, a mistura compreendendo formaldeído, metanol e propionato de metila contém de 0,1 a 0,5 % em peso de água.

De preferência, a fonte adequada de formaldeído apresenta um ponto de ebulação na faixa de 69 a 73°C a 0,75 bar absoluto.

20 De preferência, o formaldeído ou fonte do mesmo é misturada com o DMA líquido impuro antes do contato com a resina de ácido sulfônico. Tipicamente, em um processo continuo ou semi-contínuo, um fluxo de MMA líquido impuro é misturado com um fluxo contendo o formaldeído ou fonte do mesmo para formar um fluxo líquido combinado antes do contato com a 25 resina de ácido sulfônico. Portanto, o formaldeído está presente numa quantidade entre 0,01 e 0,1 porcento em peso no fluxo líquido combinado.

Alternativamente, ou adicionalmente, a fonte de formaldeído pode estar presente como uma impureza no MMA, de preferência, como uma impureza com ponto de ebulação próximo antes do contato com a resina de

ácido sulfônico. Nesses casos, a passagem do MMA impuro sobre o leito de resina de troca iônica atua removendo ou reduzindo a concentração da fonte de formaldeído e ou alterando sua composição para um componente pesado ou leve que pode ser facilmente separado do MMA por meio de destilação.

5 De preferência a impureza de ponto de ebulição próximo presente como uma impureza no MMA é formal-2 ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$).

De preferência o componente leve com relação à separação do MMA é dimetoximetano. De preferência o dimetoximetano é separado do MMA por destilação.

10 De preferência, o processo de purificação da invenção é realizado a uma temperatura entre 25 e 100°C. Mais preferivelmente, o processo é realizado a uma temperatura entre 40 e 90°C. Mais preferivelmente, o processo é realizado a uma temperatura entre 50 e 80°C. Da forma mais preferível, o processo é realizado a uma temperatura entre 15 50 e 70°C.

De preferência, a resina de ácido sulfônico compreende um leito empacotado. De preferência, a resina de ácido sulfônico compreende uma resina à base de polímero macroporosa, fortemente ácida. Da forma mais preferível, a resina de ácido sulfônico compreende uma resina de poliestireno reticulado em forma de pérola esférica com tamanho de pérola de 0,4 a 1,64 mm, com entre 0,5 e 3,0 equivalentes por litro de grupos ácido sulfônico (de preferência, entre 0,7 e 2,5) com uma grande estrutura de poros com diâmetro médio dos poros entre 15 nm e 90 nm (de preferência, entre 20 nm e 70 nm), área superficial entre $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (de preferência, entre $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e um volume de poros medido pela extensão de retenção de água por unidade de resina úmida entre 30 e 80 % (de preferência 40-70 %). De preferência, a resina de troca iônica ácida é uma resina macrorreticular.

De preferência, pelo menos um éster de ácido carboxílico

também está presente no processo de purificação. De preferência, o éster ou cada éster de ácido carboxílico é selecionado dentre éster de metila, etila ou propila de qualquer ácido carboxílico de cadeia reta ou ramificada com de C₂ a C₆. Mais preferivelmente, o, ou cada pelo menos um ácido carboxílico é 5 selecionado dentre éster de metila ou etila de qualquer ácido carboxílico ramificado ou não-ramificado com de C₂ a C₄. Exemplos de ésteres de ácido carboxílico adequados incluem, embora sem limitação, propionato de metila, propionato de etila, propil propionato, metil butanoato, metil isobutirato, etil butanoato, propil butanoato, butil butanoato. Em uma concretização preferida, 10 propionato de metila ou metil isobutirato também estão presentes no processo de purificação.

Tipicamente, em um processo contínuo ou semi-contínuo o pelo menos um éster de ácido carboxílico já está presente no fluxo de MMA líquido impuro antes do contato com a resina de ácido sulfônico. Tipicamente, 15 portanto, nessas concretizações, o pelo menos um éster de ácido carboxílico faz parte do fluxo líquido combinado.

Tipicamente, as impurezas apresentam um ponto de ebulação que torna a separação por destilação ineficaz. Tipicamente, as impurezas apresentam um ponto de ebulação dentro de 15°C do MMA. Mais 20 tipicamente, as impurezas apresentam um ponto de ebulação dentro de 10°C de MMA. Da forma mais típica, as impurezas apresentam um ponto de ebulação dentro de 5°C de MMA. De uma maneira geral, as impurezas apresentam um ponto de ebulação que é aproximadamente o mesmo que do MMA i.e. dentro de 1 ou 2°C. Impurezas podem apresentar pontos de 25 ebulação como componentes puros que são mais de 15°C relativamente ao MMA se apresentarem comportamento de destilação não-ideal, em combinação, ou com MMA ou com uma ou mais impurezas ou com MMA e outra impureza, referidos efeitos físicos que tornam a impureza muito difícil de separar do MMA por destilação. Exemplos de referidos efeitos físicos são

a formação de azeótropos com alto ou baixo ponto de ebulação.

Verificou-se que a invenção é particularmente útil na remoção de várias impurezas no líquido de MMA impuro. Verificou-se que as impurezas podem compreender isobutiraldeído, seja como isobutiraldeído ou em um composto que regenera isobutiraldeído quando exposto à resina de troca iônica de ácido sulfônico. Exemplos de referidos compostos incluem os mono ou di-acetais de isobutiraldeído com um álcool ramificado ou não-ramificado com de C₁ a C₆, em particular 2,2-dimetoxipropano, e álcool de metalila.

A remoção do isobutiraldeído usando a combinação de formaldeído/resina é adequada embora o isobutiraldeído possa separar-se do MMA como uma impureza com ponto de ebulação inferior. A remoção do isobutiraldeído na coluna de impurezas com baixo ponto de ebulação (leves) corre o risco de iniciação de polimerização por isobutiraldeído/oxigênio no topo da coluna de leves que são predominantemente MMA e precisam ser alimentadas com oxigênio para que os estabilizadores de polimerização possam ser efetivos.

Adicionalmente, a reciclagem do isobutiraldeído causa lenta conversão ao isobutanol sobre o catalisador. O isobutanol escapa no produto puro de MMA, tanto reduzindo a especificação e também proporcionando um problema com lâmina espessa à medida que reage com iniciadores de polimerização, incrementando com isso a demanda por tais iniciadores que são invariavelmente coloridos em ambas suas formas, não-reagida e reagida (com isobutanol). Este é um problema com classes para aquário e algumas outras onde se deseja níveis muito baixos de iniciadores.

Impurezas adicionais que foram removidas vantajosamente incluem dienos C₄-C₂₀ opcionalmente substituídos. Verificou-se que a invenção é particularmente útil para tais dienos. Dienos substituídos úteis que podem ser removidos são C₁₋₆ mono-tetra alquil C₄-C₂₀ dienos, como C₄-C₈

dienos, por exemplo, mono ou dialquil hexadienos. Verificou-se que exemplos de dienos incluem, embora sem limitação, qualquer um dos seguintes: 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-5,6-hexadieno; 2-metil-1,3-hexadieno; 2,5-dimetil-1,3-hexadieno e 1,6-heptadieno.

Adicionalmente, as impurezas também podem compreender tipicamente C₆-C₂₀ trienos opcionalmente substituídos. Exemplos de trienos incluem, embora sem limitação, qualquer um dos seguintes: heptatrieno, 10 ciclo-heptatrieno.

Verificou-se que a invenção é particularmente eficiente para C₄-C₂₀ dienos ou C₆-C₂₀ trienos com um ou mais, de preferência, alquila substituído, mais preferivelmente, C₁₋₆ alquila substituído, carbonos enila internos ou dissustituídos, de preferência, alquila, mais preferivelmente, C₁₋₆ 15 alquila substituído, carbonos enila terminais sendo que carbonos enila são, com isso, capazes de formar carbocátions terciários. Da forma mais preferível, a invenção é para a remoção de C₄-C₂₀ dienos, opcionalmente substituídos como definido acima. Dienos particularmente preferidos para a remoção pela presente invenção são: trans 2-metil-2,4-hexadieno; cis 2-metil-20 2,4-hexadieno; 2-metil-3,5-hexadieno; 2-metil-1,3-hexadieno; 2,5-dimetil-1,3-hexadieno e 1,6-heptadieno, em particular trans 2-metil-2,4-hexadieno e cis 2-metil-2,4-hexadieno.

Outras impurezas que podem ser removidas por meio da prática da presente invenção também compreendem tipicamente cetonas e 25 aldeídos insaturados opcionalmente substituídos. Exemplos de referidos compostos de cetona ou aldeído incluem R'C=OR'', sendo que R' pode ser hidrogênio, alquila opcionalmente substituído, alquenila ou arila mais preferivelmente, C₁₋₆ alquila, C₁₋₆ alquenila ou arila e R'' pode ser alquila opcionalmente substituído, alquenila ou arila, mais preferivelmente, C₁₋₆

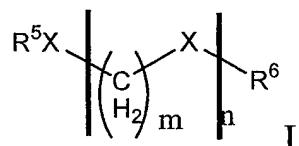
alquila, C₁₋₆ alquenila ou fenila.

Adicionalmente, 2-metileno-3-buten-al também pode estar presente e removido por meio do processo da invenção. Vantajosamente, esta impureza pode, de outra forma, ser formadora de cor no MMA.

5 Impurezas adicionais adequadas incluem: divinil cetona, etil vinil cetona, dietil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metileno 1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol, tolueno, e pentenais, como 3-pentenal. Impurezas adicionais preferidas que podem ser removidas por meio da prática da presente invenção são etil vinil cetona e divinil cetona.

10 Assim, a presente invenção é particularmente benéfica para a remoção de trans 2-metil-2,4-hexadieno; cis 2-metil-2,4-hexadieno; etil vinil cetona e divinil cetona.

15 Um processo adequado para preparar o MMA antes da purificação por meio de contato com formaldeído ou uma fonte de metileno ou etileno compreende contactar propionato de metila com uma fonte adequada de metileno de fórmula I como definido abaixo:



em que R⁵ e R⁶ são selecionados independentemente dentre hidrocarbonetos com C₁-C₁₂, de preferência, C₁-C₁₂ alquila, alquenila ou arila como definido aqui, ou H, mais preferivelmente, C₁-C₁₀ alquila, ou H, da forma mais preferível, C₁-C₆ alquila ou H, particularmente, metila ou H;

20 X é O ou S, de preferência, O;

n é um número inteiro de 1 a 100, de preferência, de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5, particularmente, 1-3;

e m é 1;

25 na presença de um catalisador adequado, e opcionalmente na presença de um álcool.

O processo pode ser realizado na presença de pelo menos um estabilizador adequado. De preferência, o pelo menos um estabilizador pode ser selecionado dentre hidroquinona, p-metoxifenol, Topanol-A (2-t-butil-4,6-dimetilfenol) ou fenotiazina.

5 O termo “alquila” quando usado aqui, significa, exceto se indicado de outra forma, C₁ a C₁₀ alquila e alquila inclui grupos metila, etila, propila, butila, pentila, hexila, e heptila. Exceto se especificado de outra forma, grupos alquila podem, quando há um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados (grupos ramificados particularmente preferidos incluem t-butila e isopropila), ser saturados, cílicos, acíclicos ou parte cílicos/acíclicos, ser insaturados, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados dentre halo, ciano, nitro, OR¹⁹, OC(O)R²⁰, C(O)R²¹, C(O)OR²², NR²³R²⁴, C(O)NR²⁵R²⁶, SR²⁹, C(O)SR³⁰, C(S)NR²⁷R²⁸, arila substituído ou não substituído, ou Het substituído ou não substituído, sendo que cada um de R¹⁹ a R³⁰ representa independentemente hidrogênio, halo, arila substituído ou não substituído ou alquila substituído ou não substituído, ou, no caso de R²¹, halo, nitro, ciano e amino e/ou ser interrompidos por um ou mais (de preferência, menos de 4) dentre átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilsilício, ou misturas 10 dos mesmos.

15

15 20

O termo “Ar” ou “arila” quando usado aqui, inclui grupos aromáticos ou pseudo-aromáticos carbocíclicos, com de cinco a dez membros, de preferência, de cinco a oito membros, como ânions fenila, ciclopentadienila e indenila e naftila, sendo que referidos grupos podem ser 25 não substituídos ou substituídos por um ou mais substituintes selecionados dentre arila substituído ou não substituído, alquila (sendo que referido grupo, ele próprio, pode ser substituído ou não substituído ou terminado como definido aqui), Het (sendo que referido grupo, ele próprio, pode ser substituído ou não substituído ou terminado como definido aqui), halo, ciano,

nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$ ou $C(S)NR^{27}R^{28}$ sendo que cada um de R^{19} a R^{30} independentemente representa hidrogênio, alquila ou arila substituído ou não substituído (sendo que referido grupo alquila pode, ele próprio, ser substituído ou não substituído ou terminado como definido aqui), ou, no caso de R^{21} , 5 halo, nitro, ciano ou amino.

O termo “alquenila” quando usado aqui, significa alquenila com de C_2 a C_{10} e inclui grupos etenila, propenila, butenila, pentenila, e hexenila. Exceto se especificado de outra forma, grupos alquenila podem, 10 quando há um número suficiente de átomos de carbono, ser lineares ou ramificados, ser cíclicos, acíclicos ou parte cíclicos/acíclicos, ser não substituídos, substituídos ou terminados por um ou mais substituintes selecionados dentre halo, ciano, nitro, OR^{19} , $OC(O)R^{20}$, $C(O)R^{21}$, $C(O)OR^{22}$, $NR^{23}R^{24}$, $C(O)NR^{25}R^{26}$, SR^{29} , $C(O)SR^{30}$, $C(S)NR^{27}R^{28}$, arila substituído ou 15 não substituído, ou Het substituído ou não substituído, sendo que de R^{19} a R^{30} são definidos como para alquila acima e/ou ser interrompidos por um ou mais (de preferência, menos de 4) átomos de oxigênio, enxofre, silício, ou por grupos silano ou dialquilsilício, ou misturas dos mesmos.

Grupos Halo com os quais os grupos indicados acima podem 20 ser substituídos ou terminados incluem flúor, cloro, bromo e iodo.

O termo “Het”, quando usado aqui, inclui sistemas de anel com de quatro a doze membros, de preferência, com de quatro a dez membros, sendo que referido anel contém um ou mais heteroátomos selecionados dentre nitrogênio, oxigênio, enxofre e misturas dos mesmos, e 25 sendo que referidos anéis contêm nenhuma, uma ou mais duplas ligações, ou podem ter caráter não-aromático, parcialmente aromático ou totalmente aromático. Os sistemas de anel podem ser monocíclicos, bicíclicos ou fundidos. Cada grupo “Het” identificado aqui pode ser não substituído ou substituído por um ou mais substituintes selecionados dentre halo, ciano,

nitro, oxo, alquila (sendo que referido grupo alquila pode, ele próprio, ser não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui) -OR¹⁹, -OC(O)R²⁰, -C(O)R²¹, -C(O)OR²², -N(R²³)R²⁴, -C(O)N(R²⁵)R²⁶, -SR²⁹, -C(O)SR³⁰ ou -C(S)N(R²⁷)R²⁸ sendo que cada um de R¹⁹ a R³⁰ representa
 5 independentemente hidrogênio, arila ou alquila substituído ou não substituído (sendo que referido grupo alquila pode ser, ele próprio, não substituído ou substituído ou terminado como definido aqui) ou, no caso de R²¹, halo, nitro, amino ou ciano. O termo "Het" inclui portanto grupos, como azetidinila opcionalmente substituído, pirrolidinila, imidazolila, indolila, furanila,
 10 oxazolila, isoxazolila, oxadiazolila, tiazolila, tiadiazolila, triazolila, oxatriazolila, tiatriazolila, piridazinila, morfolinila, pirimidinila, pirazinila, quinolinila, isoquinolinila, piperidinila, pirazolila e piperazinila. Substituição em Het pode ser em um átomo de carbono do anel Het ou, onde apropriado, em um ou mais dos heteroátomos.

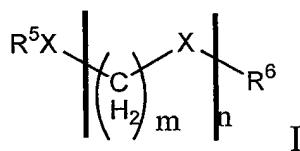
15 Grupos "Het" também podem encontrar-se em forma de um N-óxido.

O termo "hetero" como indicado aqui significa nitrogênio, oxigênio, enxofre ou misturas dos mesmos.

Em um processo contínuo, após um período de, digamos,
 20 alguns poucos meses, a eficácia de uma resina de ácido sulfônico pode ter-se reduzido a cerca de 20 % de sua eficácia quando fresca. Isto é frequentemente referido como uma resina "desativada". No entanto, verificou-se adicionalmente, com surpresa, que a presença de uma fonte adequada de formaldeído na presente invenção em uma resina "desativada" causa a
 25 remoção de impurezas numa taxa similar àquela de resina fresca.

Portanto, de acordo com um segundo aspecto da presente invenção proporciona-se um processo para purificar metil metacrilato (MMA) compreendendo contactar MMA líquido tendo impurezas contidas com uma resina de ácido sulfônico, na presença de formaldeído ou de uma fonte

adequada de metileno ou etileno de fórmula I como definido abaixo:



sendo que R^5 e R^6 são selecionados independentemente dentre hidrocarbonetos com $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, de preferência, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, alquenila ou arila como definido aqui, ou H, mais preferivelmente, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila, ou H, da forma mais preferível, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquila ou H, particularmente, metila ou H;

5 X é O ou S, de preferência, O;

n é um número inteiro de 1 a 100, de preferência, de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5, particularmente, 1-3;

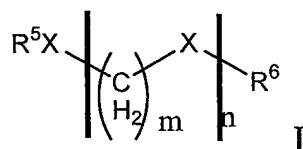
10 e m é 1 ou 2, de preferência, 1, sendo que a resina de ácido sulfônico é pelo menos parcialmente desativada.

Em uma concretização particularmente preferida o composto de fórmula I é derivado de formaldeído na presença de metanol e/ou água. Em um caso destes, o composto de fórmula I pode ser definido como uma fonte adequada de formaldeído. Pelo termo “a resina de ácido sulfônico é pelo menos parcialmente desativada”, compreende-se que a eficácia de uma resina de ácido sulfônico ficou reduzida (em comparação com uma resina fresca) devido a sua exposição prévia a contaminantes de resina, como aqueles presentes em um fluxo de alimentação que está sendo purificado, como um fluxo de MMA líquido impuro.

20 De preferência, a resina de ácido sulfônico pelo menos parcialmente desativada apresenta menos de 99,9 % de eficácia em comparação com sua eficácia quando não usada. De preferência, a pelo menos uma resina de ácido sulfônico parcialmente desativada apresenta menos de 99 % de eficácia em comparação com sua eficácia quando não usada, mais tipicamente, menos de 95 % de eficácia, da forma mais típica, menos de 75 % de eficácia, particularmente, menos de 50 % de eficácia.

De preferência, a desativação pelo menos parcial refere-se à capacidade de as resinas de ácido sulfônico reagirem com pelo menos um dieno. Por exemplo, de preferência, a pelo menos uma resina de ácido sulfônico parcialmente desativada apresenta menos de 50 % de eficácia na reação com pelo menos um dieno em comparação com sua eficácia quando não usada.

De acordo com um terceiro aspecto da presente invenção proporciona-se metil metacrilato, como MMA líquido apresentando uma ou mais das impurezas indicadas aqui que entrou em contato com uma resina de ácido sulfônico na presença de formaldeído ou de uma fonte adequada de metileno ou etileno de fórmula I como definido abaixo:



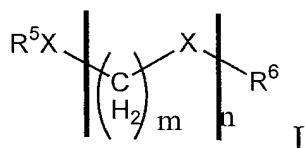
em que R^5 e R^6 são selecionados independentemente dentre $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ hidrocarbonetos, de preferência, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ alquila, alquenila ou arila como definido aqui, ou H, mais preferivelmente, $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila, ou H, da forma mais preferível, $\text{C}_1\text{-C}_6$ alquila ou H, particularmente, metila ou H;

X é O ou S, de preferência, O;

n é um número inteiro de 1 a 100, de preferência, de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5, particularmente, 1-3;

e m é 1 ou 2, de preferência, 1, quando na fase líquida.

De acordo com um quarto aspecto da presente invenção proporciona-se um polímero compreendendo radicais metil metacrilato, sendo que referidos radicais metil metacrilato entraram em contato com uma resina de ácido sulfônico na presença de formaldeído ou de uma fonte adequada de metileno ou etileno de fórmula I como definido abaixo:



onde R^5 e R^6 são selecionados independentemente dentre C_1 - C_{12} hidrocarbonetos, de preferência, C_1 - C_{12} alquila, alquenila ou arila como definido aqui, ou H, mais preferivelmente, C_1 - C_{10} alquila, ou H, da forma mais preferível, C_1 - C_6 alquila ou H, particularmente, metila ou H;

5

X é O ou S, de preferência, O;

n é um número inteiro de 1 a 100, de preferência, de 1 a 10, mais preferivelmente de 1 a 5, particularmente, 1-3;

e m é 1 ou 2, de preferência, 1, quando na fase monomérica líquida.

10

De preferência, o MMA impuro da presente invenção é produzido por meio de condensação de formaldeído com propionato de metila. Verificou-se que a presente invenção é particularmente vantajosa na remoção de impurezas de MMA líquido produzida por meio de um processo do tipo referido. Tipicamente, o MMA impuro para purificação por meio da prática da presente invenção é produzido por meio da condensação de formaldeído com propionato de metila na presença de um catalisador básico vantajoso e, opcionalmente, metanol, para prevenir formação de ácido. um catalisador básico vantajoso para a reação de condensação é uma sílica aditivada com metal alcalino, como céssio sobre sílica (Cs^+/SiO_2). Nesses casos, as sílicas que podem ser usadas são, de preferência, sílicas porosas com grande área superficial, como sílica-géis, sílica-géis precipitados e sílicas pirogênicas aglomeradas. De preferência, o metal alcalino está presente no catalisador de sílica na faixa de 1-10 % em peso/peso (expresso como metal).

15

Todas as características contidas aqui podem ser combinadas com qualquer um dos aspectos acima e em qualquer combinação.

A invenção será ilustrada agora com os exemplos a seguir e com referência à figura em que:

A Figura 1 é um gráfico da remoção de divinilacetona com relação à introdução de formaldeído.

ExemplosExemplo 1

100 g de resina de troca iônica de ácido sulfônico forte Lewatit 2314 úmida em água fornecida pela Lanxess foi lavada deixando-se o metanol escorrer por uma coluna de vidro empacotada com a resina em uma taxa de 1 volume de leito por hora até que o eluente, inicialmente marrom, se tornasse incolor ao olho. Isto foi então lavado com MMA puro até que a concentração de metanol caísse a 100 ppm. 20 g de referida resina foram colocados em um frasco de 3 bocas com fundo redondo equipado com uma barra de agitação magnética, um termômetro e um condensador de refluxo resfriado com água. 50 ml de uma amostra de MMA puro em que se havia adicionado 100 ppm de 2-metil-1,5-hexadieno foram colocados no frasco. O frasco foi colocado em um banho de óleo pré-aquecido e recolheu-se amostras com pipeta do frasco em intervalos definidos. Usou-se a mesma batelada de resina para cada 10 experimento. Amostras foram analisadas em um Varian GC equipado com uma coluna capilar CPSil 1701. O 2-metil-1,5-hexadieno isomerizou rapidamente formando 2-metil-2,5-hexadieno. Este componente desapareceu então muito lentamente formando 2-metil-2,4-hexadieno. O experimento foi realizado três vezes, a 70°C, 50°C e 30°C. Os %s em peso de cada 15 componente são mostrados nas tabelas 1, 3 e 5.

Exemplo 2

O Exemplo 1 foi repetido, mas neste caso adicionou-se 1000 ou 7000 ppm de 1,1-dimetoximetano à solução de MMA antes do aquecimento. Os %s em peso de cada componente são mostrados nas tabelas 25 2, 4 e 6.

Exemplo 3

O Exemplo 1 foi repetido exceto que se usou uma mistura de 100 ppm cada de 2,5-dimetil-1,5-hexadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno em lugar de 100 ppm de 2-metil-1,5 hexadieno. O % em peso de cada

componente em três temperaturas diferentes é mostrado na tabela 7, 9 e 11.

Exemplo 4

O Exemplo 3 foi repetido exceto que se adicionou 1000 ou 7000 ppm de 1,1-dimetoximetano à solução de MMA antes do aquecimento.

5 O % em peso de cada componente em cada temperatura de aquecimento é mostrado nas tabelas 8, 10 e 12.

As Tabelas 7-12 mostram a quantidade de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno presente em diferentes intervalos de tempo e diferentes temperaturas, tanto com e sem presença de 1,1-dimetoximetano.

10 Tabela 1 70°C, 0 ppm 1,1-dimetoximetano

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

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

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

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

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

Componente	Tempo/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 %

Na ausência de 1,1-dimetoximetano o 2-metil-1,5-dimetilexadieno isomeriza rapidamente a 2-metil-2,5-hexadieno e, então, lentamente converte-se em parte a 2-metil-2,4-hexadieno. Na presença de 1,1-dimetoximetano, há uma rápida remoção de 2-metil-2,5-hexadieno após o processo de isomerização, sem que se detecte 2-metil-2,4-hexadieno no frasco.

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

Componente	Tempo/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 %

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

Componente	Tempo/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 %

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

Componente	Tempo/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 %

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

Componente	Tempo/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 %

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

Componente	Tempo/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 %

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

Componente	Tempo/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 %

Na ausência de 1,1-dimetoximetano a rápida isomerização de 2,5-dimetil-2,5-hexadieno a 2,5-dimetil-2,4-hexadieno é seguida de uma degradação

muito lenta deste último. Quando 1,1-dimetoximetano está presente na solução há uma rápida degradação de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno a um produto diferente.

As constantes de taxa de primeira ordem para a degradação do 2-metil-2,5-hexadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno são listadas na tabela 13 para cada uma das condições.

Tabela 13

		Constante de Taxa de Primeira Ordem s ⁻¹		
[1,1-dimetoximetano]/ppm		30°C	50°C	70°C
constantes de taxa para degradação de 2-metil-2,5-hexadieno	0	0,0015	0,007	0,0325
	1000		0,0367	0,1147
	7000	0,0581		
constantes de taxa para degradação de 2,5-dimetil-2,4-hexadieno	0	0,0003	0,0063	0,0003
	1000		0,0365	0,0812
	7000	0,0878		

Portanto, a adição de 1,1-dimetoximetano exerce um grande impacto sobre a taxa de degradação, tanto para o 2-metil 2,5-hexadieno e 2,5-dimetil-2,4-hexadieno.

10

Exemplo 5

Usou-se duas amostras de resina Lewatit 2431:

A Resina fresca

Isto foi preparado lavando-se a resina com metanol contendo 200 ppm de hidroquinona (HQ) e então MMA puro contendo 100 ppm de HQ.

B Resina usada

Usou-se uma amostra que havia sido exposta a um fluxo contínuo de MMA impuro ao longo de um período de 12 dias. O MMA impuro foi derivado de um processo gerador de MMA por meio de uma reação de condensação entre propionato de metila e formaldeído.

As duas amostras foram testadas com uma mistura de reação do MMA impuro e contendo os níveis de cis e trans-2-metil-2,4-hexadieno mostrados na tabela e 100 ppm HQ, usando o método do exemplo 1 e a 50°C:

25

As concentrações de cada uma das espécies são mostradas na tabela 14 abaixo.

Tabela 14

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

A alteração da concentração dos 2-metila hexadienos ao longo do tempo é complicada por estarem em equilíbrio na presença da resina de troca iônica ácida. Portanto, as concentrações dos dienos foram adicionadas para examinar as cinéticas de degradação. Verificou-se que suas concentrações combinadas caíram quase exponencialmente ao longo do tempo. As constantes de taxa de primeira ordem derivadas das duas resinas, com e sem adição de espécies contendo formaldeído são mostradas na tabela 15 abaixo:

Tabela 15

Comparação cinética	Resina fresca	Resina usada
sem 1,1-dimetoximetano	0,5	0,09
com adição de 1,1-dimetoximetano	0,8	0,9

Sobre a resina fresca, houve um aumento de aproximadamente 10 50 % na taxa de remoção após adição de 1,1-dimetoximetano. Sobre a resina que havia sido usada previamente, a taxa de remoção na ausência de 1,1-dimetoximetano foi muito baixa, apenas 17 % daquela da resina fresca. No entanto, houve um aumento de dez vezes na atividade da resina usada na presença de 1,1-dimetoximetano, de tal forma que a atividade foi tão boa 15 quanto a da resina fresca.

Este experimento demonstra que a adição de formaldeído é particularmente efetiva em resinas de troca iônica ácida parcialmente desativadas.

Exemplo 6

20 Uma amostra de MMA contendo cis e trans 2-metil-2,4-hexadieno e outras impurezas e 100 ppm de HQ foi passada como um líquido sobre um leito fixo de 16 g de resina em um reator de aço inoxidável OD de 0,5 polegada (1,27 cm) em pressão atmosférica e 70°C. A taxa de fluxo foi ajustada dando um tempo de residência de 31,7 minutos. Após a introdução 25 da alimentação, as amostras foram deixadas durante 2 tempos de residência antes que as amostras fossem coletadas e analisadas. A análise dos níveis combinados de cis e trans 2-metil-2,4-dimetilexadieno é comparada com o fluxo contendo MMA não-tratado na tabela 16.

Tabela 16

		Resina fresca		
		início	80ppm HCHO	200 ppm HCHO
				320 ppm HCHO
Fonte de formalina				
1,1-dimetoximetano	0,0061 %	0,0005 %	0,0005 %	0,0000 %
37 % de formalina	0,0061 %	0,0012 %	0,0000 %	0,0000 %
Fluxo de processo contendo 81,5 % de MeP, 10 % de HCHO, 6,5 % de metanol, 2 % de outros	0,0061 %	0,0007 %	0,0006 %	0,0000 %
		Resina usada		
Fonte de formalina				
1,1-dimetoximetano	0,0061 %	0,0018 %	0,0017 %	0,0000 %
37 % de formalina	0,0061 %	0,0026 %	0,0004 %	0,0004 %
Fluxo de processo contendo 81,5 % de MeP, 10 % de HCHO, 6,5 % de metanol, 2 % de outros	0,0061 %	0,0014 %	0,0015 %	0,0006 %

Este experimento demonstra que não há diferença entre se o formaldeído é adicionado como 1,1-dimetoximetano, como formalina ou como um fluxo de formaldeído não-aquoso metanólico.

Exemplo 7

5 Um leito de 750 ml de Resina de troca iônica ácida Lewatit 2431 para tratar várias impurezas contendo MMA impuro e 100 ppm de hidroquinona como estabilizador a uma taxa de fluxo de 600 g/hora. O fluxo foi mantido durante 62 dias. Durante os primeiros 62 dias, as composições de introdução e de saída médias em ppm para várias impurezas e conversões fracionadas são mostradas na tabela 17 para uma alimentação de formaldeído de 17,5 ppm:

10

Tabela 17

	Introdução	Saída	Conversão
Isobutiraldeído	96,1	37,4	61,1 %
Metacroleína	3,2	0,1	96,4 %
Isobutanol	50,7	27,7	45,3 %
Pentenal	8,9	0,2	97,4 %
Tolueno	18,9	17,6	7,1 %

Impurezas adicionais foram analisadas após períodos de fluxo mais longos como mostrado na tabela 18.

15 Tabela 18

	Introdução	Saída	Conversão média
dia 120-126	2,7	0,0	100,0 %

Diversos outros componentes requerem formaldeído para sua remoção quando o leito de resina tiver operado durante um longo tempo. A Figura 1 e a tabela 19 mostram que MMA contendo divinil cetona (DVK) requer mais de 60 ppm de formaldeído antes que seja completamente removido.

20 Tabela 19

Tempo na linha/ dias	Formaldeído contido/ppm	Conversão fracionada de divinil cetona/%	Tempo na linha/ dias	Formaldeído contido/ppm	Conversão fracionada 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 %

Tempo na linha/ dias	Formaldeído contido/ppm	Conversão fracionada de divinil cetona/%	Tempo na linha/ dias	Formaldeído contido/ppm	Conversão fracionada de divinil cetona/%
118	48	25 %	123	144	100 %
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 %

Exemplo 8

Uma resina de troca iônica fresca (fração de 800 ml) foi lavada com metanol para remover água a uma taxa de fluxo de 0,15 g/ml/h, até que o teor de água caísse abaixo de 0,2 % em peso. Em seguida, isto foi drenado para remover o excesso de metanol e lavado com MMA à mesma taxa de fluxo até que o nível de metanol caísse abaixo de 0,2 % em peso. Dois volumes de MMA impuro contendo 111 ppm de dietilcetona e 320 ppm de formal-2 ($\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3$), (equivalente a 180 ppm de formaldeído contido) a ser usado para o experimento foram então passados através da amostra de resina a 2 ml/min durante 80 min para substituir o MMA puro pelos componentes desejados. A resina foi transferida para um frasco, o frasco foi preenchido com a amostra de MMA impuro e a amostra foi aspergida com ar através de uma cânula para saturação. O frasco foi fechado hermeticamente e então colocado em um banho de óleo a 55°C. Periodicamente, amostras foram recolhidas para análise. A análise é mostrada na tabela 20:

Tabela 20

Tempo exposto à resina, em 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, o processo da invenção resulta numa drástica

redução do nível de dietil cetona.

Chama-se a atenção a todos os papéis e documentos que são depositados concorrentemente com, ou previamente a esta descrição em conexão com este pedido e que estão abertos à inspeção pública com esta descrição, e os conteúdos de todos estes papéis e documentos são incorporados aqui por referência.

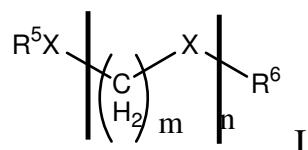
Todas as características reveladas nesta descrição (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos), e/ou todas as etapas de qualquer método ou processo assim revelado, podem ser combinadas em qualquer combinação, exceto combinações em que pelo menos algumas dessas características e/ou etapas são mutuamente exclusivas.

Cada característica revelada nesta descrição (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos) pode ser substituída por características alternativas que servem ao mesmo fim, ou a fins equivalentes ou similares, exceto se observado expressamente de outra forma. Assim, exceto se indicado expressamente de outra forma, cada característica revelada é apenas um exemplo de uma série genérica de características equivalentes ou similares.

A invenção não se restringe aos detalhes da(s) concretização/concretizações precedentes. A invenção estende-se a qualquer uma, ou qualquer combinação inédita, das características reveladas nesta descrição (incluindo quaisquer reivindicações anexas, resumo e desenhos), ou a qualquer uma, ou qualquer combinação inédita, das etapas de qualquer método ou processo assim revelado.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para purificar metil metacrilato (MMA), caracterizado pelo fato de que compreende contactar MMA líquido tendo impurezas no mesmo com uma resina de ácido sulfônico, na presença de 5 formaldeído ou de uma fonte adequada de metileno ou etileno de fórmula I como definido abaixo:



em que R^5 e R^6 são selecionados independentemente dentre $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ hidrocarbonetos ou H;

X é O;

- 10 n é um número inteiro de 1 a 100;
e m é 1 ou 2.

2. Processo para purificar metil metacrilato (MMA) de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto de fórmula I é uma fonte adequada de formaldeído.

- 15 3. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que formaldeído ou a quantidade de formaldeído que pode ser liberada de uma fonte adequada de formaldeído está presente numa quantidade entre 0,01 e 0,1 porcento em peso relativamente ao peso do MMA líquido.

- 20 4. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a fonte adequada de formaldeído é selecionada dentre 1,1 dimetoximetano, formais superiores de fórmula $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ em que $i=2$ ou mais, formalina ou uma mistura compreendendo formaldeído, metanol e propionato de metila.

- 25 5. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o

formaldeído ou fonte do mesmo é misturada com o MMA líquido impuro antes do contato com a resina de ácido sulfônico.

5 6. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que em um processo contínuo ou semi-contínuo, um fluxo de MMA líquido impuro é misturado com um fluxo contendo o formaldeído ou fonte do mesmo para formar um fluxo líquido combinado antes do contato com a resina de ácido sulfônico.

10 7. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o formaldeído está, portanto, presente numa quantidade entre 0,01 e 0,1 porcento em peso no fluxo líquido combinado.

15 8. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a fonte de formaldeído está presente alternativamente ou adicionalmente como uma impureza no MMA.

9. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que a impureza no MMA é formal-
2 (CH₃-O-(CH₂-O)₂-CH₃).

20 10. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o processo de purificação da invenção é realizada a uma temperatura entre 25 e 100°C.

25 11. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que pelo menos um éster de ácido carboxílico também está presente no processo de purificação.

12. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que em um processo contínuo ou semi-contínuo o pelo menos um éster de ácido carboxílico já está presente no

fluxo de MMA líquido impuro antes do contato com a resina de ácido sulfônico.

13. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que 5 as impurezas apresentam um ponto de ebulação na faixa entre o ponto de ebulação do MMA menos 15°C e o ponto de ebulação do MMA mais 15°C.

14. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que 10 as impurezas são selecionadas dentre isobutiraldeído, seja como isobutiraldeído ou em um composto que regenera isobutiraldeído quando exposto à resina de troca iônica de ácido sulfônico, C₆-C₂₀ trienos 15 optionalmente substituídos, cetonas e aldeídos insaturados optionalmente substituídos, divinil cetona, etil vinil cetona, dietil cetona, etil isopropenil cetona, 3-metileno 1-hexen-4-ona, metacroleína, isobutanol, tolueno, e pentenais, como 3-pentenal.

15. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que o processo é realizado na presença de pelo menos um estabilizador adequado.

16. Processo para purificar metil metacrilato de acordo com 20 qualquer uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que a resina de ácido sulfônico é pelo menos parcialmente desativada.

Figura 1