



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102256926 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 200980150718. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2009. 12. 11

C07C 67/60 (2006. 01)

C07C 69/54 (2006. 01)

(30) 优先权数据

0823075. 7 2008. 12. 18 GB

0910498. 5 2009. 06. 18 GB

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 17

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2009/051693 2009. 12. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/070325 EN 2010. 06. 24

(73) 专利权人 卢西特国际英国有限公司

地址 英国汉普郡

(72) 发明人 D·W·约翰逊 T·H·莫里斯

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 任宗华

(56) 对比文件

CN 1185459 A, 1998. 06. 24, 实施例 1.

GB 783073 A, 1957. 09. 18, 全文.

CN 1812953 A, 2006. 08. 02, 全文.

WO 9926915 A1, 1999. 06. 03, 全文.

US 4625059 A, 1986. 11. 25, 全文.

审查员 赵愈林

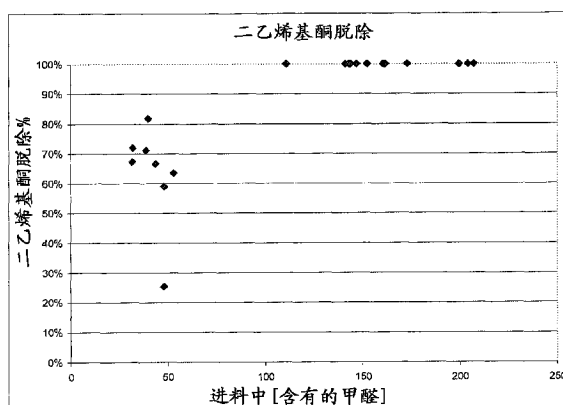
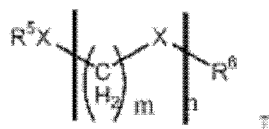
权利要求书2页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

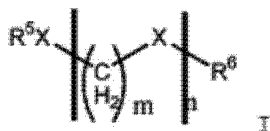
甲基丙烯酸甲酯的纯化方法

(57) 摘要

公开了一种纯化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的方法。该方法包括在甲醛或通式 I 的亚甲基或亚乙基的合适源存在下, 使其中具有杂质的液态 MMA 与磺酸树脂接触。R⁵和 R⁶独立选自 C₁-C₁₂ 的烃或 H; X 是 O 或 S; n 是 1 到 100 的整数; 和 m 是 1 或 2; 通式 I 的化合物可以是甲醛的合适源。



1. 一种纯化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的方法, 包括在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基的合适源存在下, 使其中具有杂质的液态 MMA 与磺酸树脂接触:



其中 R^5 和 R^6 独立选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烷基或 H; X 是 O; n 是 1 到 100 的整数; 和 m 是 1。

2. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的方法, 其中通式 I 的化合物是甲醛的合适源。

3. 根据权利要求 2 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中存在甲醛或可以从甲醛的合适源释放出的甲醛量相对于液态 MMA 的重量为 0.01-0.1wt%。

4. 根据权利要求 2 或 3 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中甲醛的合适源选自 1,1-二甲氧基甲烷、福尔马林或通式 $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_i\text{-CH}_3$ 的更高级甲缩醛, 其中 i 为 2 或大于 2。

5. 权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中甲醛以包含甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物的形式存在。

6. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中在与磺酸树脂接触之前, 将甲醛或其源与有杂质的液态 MMA 混合。

7. 根据权利要求 6 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中在连续或半连续工艺过程中, 在与磺酸树脂接触之前, 将有杂质的液态 MMA 物流与含甲醛或其源的物流混合形成结合的液流。

8. 根据权利要求 7 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中甲醛在结合的液流中的存在量为 0.01-0.1wt%。

9. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中甲醛源替代地或附加地以在 MMA 中杂质的形式存在。

10. 根据权利要求 9 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中 MMA 中的杂质是化学式为 $(\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-O)}_2\text{-CH}_3)$ 的甲缩醛-2。

11. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中在 25-100°C 之间的温度下进行本发明的纯化方法。

12. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中在纯化方法中还存在至少一种羧酸酯。

13. 根据权利要求 12 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中在连续或半连续工艺过程中, 在与磺酸树脂接触之前, 在有杂质的液态 MMA 物流中已存在所述至少一种羧酸酯。

14. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中杂质的沸点限于 MMA 的 15°C 之内。

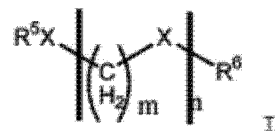
15. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中该杂质选自异丁醛, 当暴露至磺酸离子交换树脂时再产生异丁醛的化合物, 任选取代的 $\text{C}_6\text{-C}_{20}$ 三烯, 任选取代的不饱和醛和酮, 二乙基酮, 异丁醇和甲苯。

16. 根据权利要求 15 的方法, 其中所述杂质选自二乙烯基酮, 乙基乙烯基酮, 乙基异丙烯基酮, 3-亚甲基-1-己烯-4-酮, 2-甲基丙烯醛和戊烯醛。

17. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述戊烯醛是 3-戊烯醛。

18. 根据权利要求 1 的纯化甲基丙烯酸甲酯的方法, 其中该方法在至少一种合适的稳定剂存在下进行。

19. 一种纯化甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 的方法, 包括在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基的合适源存在下, 使其中具有杂质的液态 MMA 与磺酸树脂接触:



其中 R^5 和 R^6 独立选自 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 的烃基或 H;

X 是 O;

n 是 1 至 100 的整数; 和 m 是 1; 其中磺酸树脂至少部分被减活化。

甲基丙烯酸甲酯的纯化方法

[0001] 本发明涉及一种纯化方法,特别是纯化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的方法。

[0002] MMA 是一种已知的化学物质并具有许多用途,但是很大程度上用作生产聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的单体。通常将 PMMA 形成薄片,该薄片可以模塑成多种根据特殊用途需要的形状。

[0003] 重要的是在制备 PMMA 时,使用的 MMA 具有最高的纯度,因为即使低含量杂质也可以导致 PMMA 产品具有浑浊的或无光的外观或使其褪色。此外,MMA 中的低含量杂质也可导致 PMMA 产品性能改变,可能具有不希望的效果。因此,重要的是能够为 PMMA 提供具有高纯度的 MMA 单体而做出尝试,减少出现这样的问题。

[0004] 可以采用多种方法生产 MMA。例如,丙酮氰醇、甲醇和浓硫酸反应;叔丁醇与甲基丙烯醛氧化,然后将得到的甲基丙烯酸与甲醇酯化;或者是如 EP 1,073,517 所公开的催化反应。这些反应或本领域已知的其它一些反应提供的 MMA 物流通常其中都含有杂质,当将这样的 MMA 用于聚合形成 PMMA 时,这些杂质可引起如上述讨论的问题。因此,在聚合之前,通常尝试纯化 MMA 物流。已知通过蒸馏分离沸点明显不同于 MMA 的杂质。然而,这样的分离方法难以实现对其中与 MMA 的沸点相似的杂质的分离。

[0005] 日本专利 58-183641 公开了在粗甲基丙烯酸甲酯中使用酸催化剂处理杂质的用途。

[0006] 日本专利申请 63-127952 教导了使用含磺酸基的化合物处理高纯度甲基丙烯酸甲酯的用途。

[0007] 三菱财团石油化学(Mitsubishi Petrochemical)的美国专利 4,625,059 显示了使用酸性离子交换树脂固定床从粗 MMA 中除去杂质的用途。

[0008] 因此,由多种工艺路线生产的粗 MMA 包含宽范围的难以通过蒸馏除去的杂质。通过甲醛和丙酸甲酯缩聚生产的 MMA 包含另一种至今仍不明确的杂质例如成色化合物,其在现有技术的 MMA 生产方法中所未被公开。

[0009] 本发明多个方面的目的之一是提供一种通过纯化 MMA 以除去这些或其它杂质的解决方案。

[0010] 根据本发明的第一方面,提供一种纯化甲基丙烯酸甲酯(MMA)的方法,包括在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基或亚乙基的合适源存在下,使其中具有杂质的液态 MMA 与磺酸树脂接触:

[0011]



[0012] 其中, R^5 和 R^6 独立选自 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 的烃,优选此处限定的 $\text{C}_1\text{--C}_{12}$ 的烷基、烯基或芳基,或H,更优选 $\text{C}_1\text{--C}_{10}$ 的烷基或H,最优选 $\text{C}_1\text{--C}_6$ 的烷基或H,特别是甲基或H; X 是O或S,优选O; n 是1至100的整数,优选1至10的整数,更优选1至5的整数,特别是1-3的整数;和 m 是1或2,优选1。

[0013] 在特别的优选实施方案中,在甲醇和 / 或水存在下,通式 I 的化合物得自甲醛。在这种情况下,通式 I 的化合物可以定义为甲醛的合适源。

[0014] 为了避免疑问,甲醛的合适源包括可以提供甲醛源的平衡组分。这些实例包括但不限于甲缩醛 (1,1-二甲氧基甲烷)、聚甲醛 $-(CH_2-O)_i-$ 其中 $i = 1$ 至 100、福尔马林 (甲醛、甲醇、水) 和其他的平衡组合物例如甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物。

[0015] 聚甲醛通常是甲醛和甲醇的高级甲缩醛 $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$ (“甲缩醛-i”), 其中 i 为 1 至 100, 优选 1-5, 特别是 1-3, 或是其他的具有至少一个非甲基端基的聚甲醛。因此, 甲醛源也可以是通式 $R_1-O-(CH_2-O)_i-R_2$ 的聚甲醛, 其中 R_1 和 R_2 可以是相同或不同基团, 并且至少一个选自 C_2-C_{10} 的烷基, 例如 $R_1 =$ 异丁基, $R_2 =$ 甲基。

[0016] 优选, 甲醛或可以从甲醛的合适源释放出的甲醛量相对于液态 MMA 的重量以 0.01-0.1wt% 的量存在。

[0017] 优选, 甲醛的合适源选自 1,1-二甲氧基甲烷, 甲醛和甲醇的高级甲缩醛例如上述列出的 $CH_3-O-(CH_2-O)_i-CH_3$, 其中 i 为 2 或大于 2, 福尔马林或含有甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物。

[0018] 优选, 术语福尔马林是指甲醛 : 甲醇 : 水以 25-65wt% : 0.01-25wt% : 25-70wt% 的比例的混合物。更优选, 术语福尔马林是指甲醛 : 甲醇 : 水以 30-60wt% : 0.03-20wt% : 35-60wt% 的比例的混合物。最优选, 术语福尔马林是指甲醛 : 甲醇 : 水以 35-55wt% : 0.05-18wt% : 42-53wt% 的比例的混合物。

[0019] 优选, 包含甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物包含小于 5wt% 的水。更优选, 包含甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物包含小于 1wt% 的水。最优选, 包含甲醛、甲醇和丙酸甲酯的混合物包含 0.1 至 0.5wt% 的水。

[0020] 优选, 甲醛的合适源在 0.75 巴绝对压力下沸点范围为 69-73°C。

[0021] 优选, 在与磺酸树脂接触之前, 将甲醛或其源与有杂质的液态 MMA 混合。通常在连续或半连续工艺过程中, 在与磺酸树脂接触之前, 将有杂质的液态 MMA 物流与包含甲醛或其源的物流混合形成混合液流。因此, 在混合液流中, 甲醛的存在量为 0.01-0.1wt%。

[0022] 替代地或附加地, 在与磺酸树脂接触之前, 甲醛源可以作为杂质存在于 MMA 中, 优选作为沸点相近的杂质。在此情况下, 将有杂质的 MMA 通过在离子交换树脂床上处理作用以除去或降低甲醛源的浓度, 和 / 或将其组成改变为通过蒸馏可以容易地与 MMA 分离的重或轻质组分。

[0023] 优选, 存在于 MMA 中以杂质形式存在的沸点相近的杂质是甲缩醛-2 ($CH_3-O-(CH_2-O)_2-CH_3$)。

[0024] 优选, 从 MMA 中分离的轻质组分是二甲氧基甲烷。优选, 通过蒸馏将二甲氧基甲烷与 MMA 分离开。

[0025] 优选, 本发明的纯化方法在 25-100°C 范围内的温度下进行。更优选, 该方法在 40-90°C 的范围内的温度下进行。更优选, 该方法在 50-80°C 的范围内的温度下进行。最优选, 该方法在 50-70°C 的范围内的温度下进行。

[0026] 优选, 磺酸树脂包含填充床。优选, 磺酸树脂包含强酸性、大孔的聚合物基树脂。最优选, 磺酸树脂包含球形珠粒形式的交联聚苯乙烯树脂, 其珠粒尺寸为 0.4 至 1.64mm, 具有 0.5 至 3.0 当量 / 每升磺酸基 (优选 0.7 至 2.5), 其具有 15nm 至 90nm (优选 20nm 至 70nm)

的平均孔隙直径的大孔隙结构,表面积为 $15\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至 $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (优选 $20\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 至 $80\text{m}^2\text{g}^{-1}$),通过每单位湿润树脂保水程度测量的孔隙体积为 30 至 80% (优选 40-70%)。优选所述酸性离子交换树脂是大网络树脂。

[0027] 优选,纯化过程中还存在至少一种羧酸酯。优选,这种或每种羧酸酯选自任何直链或支化 C_2 至 C_6 羧酸的甲基、乙基或丙基酯。更优选,所述或每一至少一种羧酸选自任何支化或非支化 C_2 至 C_4 羧酸的甲基或乙基酯。适宜的羧酸酯的实例包括但不限于丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、异丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯。在一优选实施方案中,所述纯化过程中还存在丙酸甲酯或异丁酸甲酯。

[0028] 通常,在连续或半连续工艺过程中,在与磺酸树脂接触之前,有杂质的液态 MMA 物流中已存在至少一种羧酸酯。因此,通常在该具体实施方案中,至少一种羧酸酯形成所述混合液流的一部分。

[0029] 通常,此杂质的沸点会使以蒸馏进行的分离无效。通常,所述杂质具有限于 MMA 沸点之内 15°C 的沸点。更通常,所述杂质具有限于 MMA 沸点之内 10°C 的沸点。最通常,所述杂质具有限于 MMA 沸点之内 5°C 的沸点。通常,所述杂质具有大约与 MMA 相同的沸点,即限于其 1°C 或 2°C 之内。如果杂质为与 MMA 或一种或多种杂质或与 MMA 和另一种杂质结合的形式,则表现出不理想的蒸馏性能,杂质可能具有如纯组分的沸点,为大于 MMA 沸点 15°C 以上,这样的物理效果使得很难通过蒸馏从 MMA 分离所述杂质。该物理效果的实例是形成高沸点或低沸点共沸物。

[0030] 已发现本发明特别可用于除去不纯 MMA 液体中的多种杂质。已经发现所述杂质可以包括异丁醛,或以异丁醛形式或以在暴露至磺酸离子交换树脂条件下时再生成异丁醛的化合物形式。该化合物的实例包括具有 C_1 至 C_6 支化或非支化醇,特别是 2,2-二甲氧基丙烷和甲基烯丙基醇的异丁醛单或二缩醛。

[0031] 使用甲醛/树脂的组合除去异丁醛是有利的,甚至是作为较低沸点杂质从 MMA 中分离异丁醛。除去在低沸点杂质(轻质组分)柱中的异丁醛面临由在轻质组分柱塔顶馏分中的异丁醛/氧引发聚合的风险,其中塔顶馏分主要是 MMA,并且为聚合稳定剂有效必须提供氧气。

[0032] 此外,回收异丁醛导致经过催化剂缓慢转化为异丁醇。异丁醇逸入 MMA 纯产物,降低规格,还产生与聚合引发剂反应而带来与厚片材的问题,由此增加对这样在未反应和反应(与异丁醇)形式下总是被着色的引发剂的要求。这是培养池(aquarium)品级和某些其它需要非常低含量引发剂场合所涉及的问题。

[0033] 此外,已经有利地除去的杂质包括任选取代的 C_4 - C_{20} 的二烯烃。已发现本发明是特别适用于该二烯烃。可以除去的有用的取代二烯烃是单-四 C_{1-6} 烷基 C_4 - C_{20} 二烯烃,例如 C_4 - C_8 二烯烃,例如单或二烷基己二烯。已经发现二烯烃的实例包括但是不限于任何下列二烯烃:2,5-二甲基-2,4-己二烯;2,5-二甲基-1,5-己二烯;2-甲基-1,5-己二烯;反式 2-甲基-2,4-己二烯;顺式 2-甲基-2,4-己二烯;2-甲基-3,5-己二烯;2-甲基-1,3-己二烯;2,5-二甲基-1,3-己二烯和 1,6-庚二烯。

[0034] 此外,所述杂质通常还可以包括任选取代的 C_6 - C_{20} 的三烯。三烯的实例包括但是不限于任何下列三烯烃:庚三烯、环庚三烯。

[0035] 已发现本发明对于 C_4 - C_{20} 二烯烃或 C_6 - C_{20} 三烯烃特别有效,其中所述 C_4 - C_{20} 二烯烃

或 C_6-C_{20} 三烯烃具有一取代基或多取代基, 优选烷基, 更优选 C_{1-6} 烷基取代的内部烯 (enyl) 碳或二取代基, 优选烷基, 更优选 C_{1-6} 烷基取代末端烯 (enyl) 碳, 其中该烯碳由此能够形成叔碳阳离子。最优选本发明用于除去任选上述取代的 C_4-C_{20} 二烯烃。特别优选通过本发明除去的二烯烃是: 反式 2-甲基-2,4-己二烯; 顺式 2-甲基-2,4-己二烯; 2-甲基-3,5-己二烯; 2-甲基-1,3-己二烯; 2,5-二甲基-1,3-己二烯和 1,6-庚二烯, 特别是反式 2-甲基-2,4-己二烯和顺式 2-甲基-2,4-己二烯。

[0036] 其它通过本发明实践可以除去的杂质通常还包括任选取代的不饱和醛和酮。该醛或酮化合物的实例包括 $R' - C = O - R''$, 其中 R' 可以是氢、任选取代的烷基、烯基或芳基, 更优选 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烯基或芳基, R'' 可以是任选取代的烷基、烯基或芳基, 更优选 C_{1-6} 烷基、 C_{1-6} 烯基或苯基。

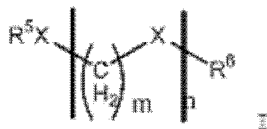
[0037] 此外, 还可存在 2-亚甲基-3-丁烯醛 (buten-ol), 并用本发明方法除去。有利地, 该杂质否则可能在 MMA 中成色。

[0038] 合适的其它杂质包括: 二乙烯基酮、乙烯基乙基酮、二乙基酮、乙基异丙烯基酮、3-亚甲基-1-己烯-4-酮、甲基丙烯醛、异丁醇、甲苯和戊烯醛例如 3-戊烯醛。优选可以通过实践本发明除去的其它杂质是乙烯基乙基酮和二乙烯基酮。

[0039] 因此, 本发明特别有益于可用于除去反式 2-甲基-2,4-己二烯; 顺式 2-甲基-2,4-己二烯; 乙烯基乙基酮和二乙烯基酮。

[0040] 一种在纯化之前通过与甲醛或亚甲基或亚乙基源接触制备 MMA 的合适方法, 包括在合适催化剂的存在下, 并且任选在醇的存在下, 使丙酸甲酯与以下通式 I 限定的合适的亚甲基源接触:

[0041]



[0042] 其中, R^5 和 R^6 独立选自 C_1-C_{12} 的烃, 优选此处限定的 C_1-C_{12} 的烷基、烯基或芳基, 或 H, 更优选 C_1-C_{10} 的烷基或 H, 最优选 C_1-C_6 的烷基或 H, 特别是甲基或 H; X 是 O 或 S, 优选 O; n 是 1 至 100 的整数, 优选 1 至 10 的整数, 更优选 1 至 5 的整数, 特别是 1-3 的整数; 并且 m 是 1。

[0043] 可以在至少一种适合的稳定剂的存在下进行本方法。优选, 至少一种稳定剂可以选自氢醌、对甲氧基苯酚、Topanol-A (2-叔丁基-4,6-二甲苯酚) 或吩噻嗪。

[0044] 除非另有陈述, 此处使用的术语“烷基”是指 C_1 至 C_{10} 烷基, 并且该烷基包括甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基和庚基。除非另有说明, 当具有足够量碳原子时, 烷基可以是直链或支化的 (特别优选的支化基团包括叔丁基和异丙基)、饱和的、环状的、非环或部分环/非环的、未取代的、被一取代或多取代基取代或端基化的, 其中取代基选自卤代基、氰基、硝基、 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} 、 $C(O)SR^{30}$ 、 $C(S)NR^{27}R^{28}$, 未取代或取代的芳基, 或未取代或取代的 Het, 其中 R^{19} 至 R^{30} 各自独立代表氢、卤代基、未取代或取代的芳基或未取代或取代的烷基, 或在 R^{21} 的情况下, 卤代基、硝基、氰基和氨基和/或被一或多个 (优选小于 4) 氧、硫、硅原子, 或被硅烷基 (silano) 或二烷基硅基间隔, 或它们的混合物。

[0045] 此处使用的术语“Ar”或“芳基”包括 5 至 10 元、优选 5 至 8 元碳环芳基或假芳基，例如苯基、环戊二烯基和茛基阴离子和萘基，该基团可以是未取代的或被一或多个取代基取代，该取代基选自未取代或取代的芳基、烷基（该基团自身可以是如此处定义的未取代或取代或末端的）、Het（该基团自身可以是如此处定义的未取代或取代的或末端的）、卤代基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 OC(O)R^{20} 、 C(O)R^{21} 、 C(O)OR^{22} 、 $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 SR^{29} 、 C(O)SR^{30} 或 $\text{C(S)NR}^{27}\text{R}^{28}$ ，其中 R^{19} 至 R^{30} 各自独立代表氢、未取代或取代的芳基或烷基（其中该烷基自身可以是如此处定义的未取代或取代的或末端的）、或在 R^{21} 的情况下，卤代基、硝基、氰基或氨基。

[0046] 此处使用的术语“烯基”是指 $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ 的烯基，其包括乙烯基、丙烯基、丁烯基、戊烯基和己烯基。除非另作说明，当有足量碳原子时，烯基可以是直链或支化，环状的、非环状的或部分环状 / 非环状的，未取代的、被一个或多个取代基取代的或末端的，其中该取代基选自卤代基、氰基、硝基、 OR^{19} 、 OC(O)R^{20} 、 C(O)R^{21} 、 C(O)OR^{22} 、 $\text{NR}^{23}\text{R}^{24}$ 、 $\text{C(O)NR}^{25}\text{R}^{26}$ 、 SR^{29} 、 C(O)SR^{30} 、 $\text{C(S)NR}^{27}\text{R}^{28}$ 、未取代或取代的芳基、或未取代或取代的 Het，其中 R^{19} 至 R^{30} 定义为如上烷基和 / 或被一或多个（优选小于 4）氧、硫、硅原子或硅烷基（silano）或二烷基硅基间隔，或它们的混合物。

[0047] 被上述基团可由其取代或封端的卤代基包括氟、氯、溴和碘。

[0048] 此处使用的术语“Het”包括 4 至 12 元，优选 4 至 10 元环体系，其环包含一或多个选自氮、氧、硫和其混合物的杂原子，并且其环不包含一或多个双键，或在性质上可以是非芳族的、部分芳族的或完全芳族的。所述环状体系可以是单环、双环或稠环的。此处所述每个“Het”基可以是未取代的或被一个或多个取代基取代，其中取代基选自卤代基、氰基、硝基、氧代基、烷基（其中烷基本身可以是此处限定的未取代的或取代或封端的） $-\text{OR}^{19}$ 、 OC(O)R^{20} 、 $-\text{C(O)R}^{21}$ 、 $-\text{C(O)OR}^{22}$ 、 $-\text{N(R}^{23})\text{R}^{24}$ 、 $-\text{C(O)N(R}^{25})\text{R}^{26}$ 、 $-\text{SR}^{29}$ 、 $-\text{C(O)SR}^{30}$ 或 $-\text{C(S)N(R}^{27})\text{R}^{28}$ ，其中 R^{19} 至 R^{30} 各自独立代表氢、未取代或取代的芳基或烷基（该烷基本身可以是此处限定的未取代或取代或封端的），或在 R^{21} 的情况下，卤代基、硝基、氨基或氰基。因此术语“Het”包括基团例如任选取代的氮杂环丁基、吡咯烷基、咪唑基、吡啶基、呋喃基、恶唑基、异恶唑基、恶二唑基、噻唑基、噻二唑基、三唑基、恶三唑基、噻三唑基、哒嗪基、吗啉基、嘧啶基、吡嗪基、喹啉基、异喹啉基、哌啶基、吡唑基和哌嗪基。Het 的取代可以在 Het 环的碳原子处或其中适宜的在杂原子中一或多个处。

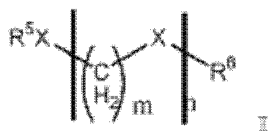
[0049] “Het”基团还可以是 N 氧化物形式。

[0050] 此处提及的术语“杂”是指氮、氧、硫或其混合物。

[0051] 连续方法中，一段时间例如几个月后，磺酸树脂的功效可以降低至其新鲜状态时功效的约 20%。这通常称为“减活化”树脂。然而，还令人惊讶地发现在本发明中“减活化”树脂上存在合适甲醛源导致以其速度类似于新用树脂的速度除去杂质。

[0052] 因此，根据本发明的第二方面，提供了一种纯化甲基丙烯酸甲酯（MMA）的方法，包括在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基或亚乙基的合适源存在下，使其中具有杂质的液态 MMA 与磺酸树脂接触：

[0053]



[0054] 其中, R^5 和 R^6 独立选自 C_1-C_{12} 的烃, 优选此处限定的 C_1-C_{12} 的烷基、烯基或芳基, 或 H, 更优选 C_1-C_{10} 的烷基或 H, 最优选 C_1-C_6 的烷基或 H, 特别是甲基或 H; X 是 O 或 S, 优选 O; n 是 1 至 100 的整数, 优选 1 至 10 的整数, 更优选 1 至 5 的整数, 特别是 1-3 的整数; 并且 m 是 1 或 2, 优选 1, 其中磺酸树脂是至少部分减活化的。

[0055] 在特别优选的实施方案中, 在甲醇和 / 或水的存在下, 通式 I 的化合物得自甲醛。在这种情况下, 通式 I 的化合物可定义为甲醛的合适源。术语“所述磺酸树脂是至少部分减活化的”它是指由于其在先暴露至树脂污染物例如要提纯原料物流中存在的例如有杂质的液态 MMA 物流, 磺酸树脂的功效已经降低 (与新旧树脂相比)。优选所述至少部分减活化磺酸树脂相比于未使用时功效具有小于 99.9% 功效。优选所述至少部分减活化磺酸树脂相比于未使用时功效具有小于 99% 功效, 更通常小于 95% 功效, 最通常小于 75% 功效, 特别是小于 50% 功效。

[0056] 优选, 所述至少部分减活化是指磺酸树脂与至少一种二烯烃反应的能力。例如, 与未使用时相比, 优选至少部分减活化磺酸树脂具有与至少一种二烯烃反应小于 50% 的功效。

[0057] 根据本发明的第三方面, 提供了一种具有此处所指的杂质中一种或多种的甲基丙烯酸甲酯例如液态 MMA, 其当在液相时在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基或亚乙基的合适源存在下, 已与磺酸树脂接触:

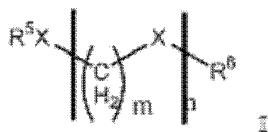
[0058]



[0059] 其中, R^5 和 R^6 独立选自 C_1-C_{12} 的烃, 优选如此处限定的 C_1-C_{12} 烷基、烯基或芳基, 或 H, 更优选 C_1-C_{10} 烷基或 H, 最优选 C_1-C_6 烷基或 H, 特别是甲基或 H; X 是 O 或 S, 优选 O; n 是 1 至 100 的整数, 优选 1 至 10, 更优选 1 至 5, 特别是 1-3; m 是 1 或 2, 优选 1。

[0060] 根据本发明的第四方面, 提供了一种包含甲基丙烯酸甲酯残余物的聚合物, 其甲基丙烯酸甲酯残余物当在液态单体相时在甲醛或如下定义通式 I 的亚甲基或亚乙基的合适源存在下, 已与磺酸树脂接触:

[0061]



[0062] 其中, R^5 和 R^6 独立选自 C_1-C_{12} 的烃, 优选如此处限定的 C_1-C_{12} 的烷基、烯基或芳基, 或 H, 更优选 C_1-C_{10} 的烷基或 H, 最优选 C_1-C_6 的烷基或 H, 特别是甲基或 H; X 是 O 或 S, 优选 O; n 是 1 至 100 的整数, 优选 1 至 10, 更优选 1 至 5, 特别是 1-3; m 是 1 或 2, 优选 1。

[0063] 优选, 通过甲醛与丙酸甲酯缩聚产生本发明有杂质的 MMA。已经发现本发明由该方法生产的液态 MMA 中除去杂质是特别有利的。通常, 在合适碱催化剂和任选甲醇以防止酸形成存在下, 通过甲醛与丙酸甲酯缩聚, 生产用于实施本发明进行纯化的有杂质的 MMA。合适的缩合反应碱催化剂是掺杂二氧化硅的碱金属例如二氧化硅上的铯 (Cs^+/SiO_2)。该情况下, 可以使用的二氧化硅优选是多孔高表面积二氧化硅例如凝胶二氧化硅、沉淀凝胶二氧

化硅和附聚热解二氧化硅 (agglomerated pyrogenic silica)。优选存在于二氧化硅催化剂中碱金属含量范围为 1-10% w/w (以金属表示)。

[0064] 此处包含的全部特征可以与上述任何方面结合和以任何组合形式结合。

[0065] 用下列实施例和参考附图举例说明本发明：

[0066] 图 1 是关于甲醛进料除去二乙烯基酮的图示。

实施例

[0067] 实施例 1

[0068] 使甲醇以 1 柱床体积 / 小时的速度流下用树脂填充的玻璃柱, 洗涤 100g 由 Lanxess 提供的水湿 Lewatit 2314 强磺酸离子交换树脂, 直至由最初棕色的洗脱剂目视变为无色的。然后用纯 MMA 洗涤直至甲醇的浓度下降到 100ppm。将 20g 该树脂放置在装有磁搅拌器、温度计和水冷回流冷凝器的 3 颈圆底烧瓶中。将已经加入 100ppm 2-甲基-1,5-己二烯的 50ml 纯 MMA 样品放置在烧瓶中。将所述烧瓶放置在预热油浴中, 并以限定间隔用移液管从烧瓶中取样。相同批次树脂用于每个实验。在装有 CPSil 1701 毛细管柱的 Varian GC 上分析样品。快速异构化所述 2-甲基-1,5-己二烯以形成 2-甲基-2,5-己二烯。然后该组分非常缓慢地消失形成 2-甲基-2,4-己二烯。在 70°C、50°C 和 30°C 进行三次所述实验。表 1、3 和 5 中列出了每个组分的 wt%。

[0069] 实施例 2

[0070] 重复实施例 1, 但是在该实例情况下, 加热之前, 将 1000 或 7000ppm 1,1-二甲氧基甲烷加入 MMA 溶液。表 2、4 和 6 中列出了每个组分的 wt%。

[0071] 实施例 3

[0072] 重复实施例 1, 除了使用 100ppm 2,5-二甲基-1,5-己二烯和 2,5-二甲基-2,4-己二烯的混合物代替 100ppm 2-甲基-1,5-己二烯。表 7、9 和 11 列出了在三个不同温度下每个组分的 wt%。

[0073] 实施例 4

[0074] 重复实施例 3, 除了加热之前, 将 1000 或 7000ppm 1,1-二甲氧基甲烷加入 MMA 溶液。

[0075] 表 8、10 和 12 中列出了在每个加热温度的每个组分的 wt%。

[0076] 表 7-12 列出了在有和没有 1,1-二甲氧基甲烷存在下, 在不同时间间隔和不同温度下存在的 2,5-二甲基-2,4-己二烯的量。

[0077] 表 1 70°C, 0ppm 1,1-二甲氧基甲烷

[0078]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1, 5-己二烯	0.0109 %	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
2 甲基-2, 5-己二烯	0.0000 %	0.0083%	0.0072%	0.0052%	0.0031%	0.0014%
反式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0005%	0.0019%	0.0022%	0.0027%	0.0025%
顺式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0079] 表 2 70℃, 1000ppm, 1-二甲氧基甲烷

[0080]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1, 5-己二烯	0.0117%	0.0007%	0.0004%	0.0005%	0.0005%	0.0006%
2 甲基-2, 5-己二烯	0.0000%	0.0054%	0.0027%	0.0011%	0.0009%	0.0006%
反式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
顺式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0081] 表 3 50℃, 0ppm, 1-二甲氧基甲烷

[0082]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1, 5-己二烯	0.0109%	0.0003%	0.0004%	0.0005%	0.0000%	0.0000%
2 甲基-2, 5-己二烯	0.0000%	0.0076%	0.0072%	0.0068%	0.0065%	0.0049%
反式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0001%	0.0003%	0.0007%
顺式-2-甲基-2, 4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0083] 表 4 50℃, 1000ppm, 1-二甲氧基甲烷

[0084]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1,5-己二烯	0.0111%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
2 甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0062%	0.0047%	0.0031%	0.0014%	0.0008%
反式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
顺式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0085] 表 5 30℃, 0ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0086]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1,5-己二烯	0.0132%	0.0002%	0.0002%	0.0002%	0.0002%	0.0001%
2 甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0067%	0.0070%	0.0065%	0.0065%	0.0063%
反式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
顺式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0087] 表 6 0℃, 7000ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0088]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2 甲基-1,5-己二烯	0.0121%	0.0007%	0.0002%	0.0002%	0.0000%	0.0000%
2 甲基-2,5-己二烯	0.0000%	0.0064%	0.0052%	0.0031%	0.0009%	0.0000%
反式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
顺式-2-甲基-2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0089] 在没有 1,1-二甲氧基甲烷的情况下, 将 2-甲基-1,5-二甲基己二烯快速异构化为 2-甲基-2,5-己二烯, 然后缓慢地部分转变为 2-甲基-2,4-己二烯。在 1,1-二甲氧基甲烷的存在下, 按照异构化方法快速除去 2-甲基-2,5-己二烯, 在烧瓶中没有检测到 2-甲基-2,4-己二烯。

[0090] 表 7 30℃, 0ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0091]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基 -1,5-己二烯	0.0034%	0.0000%	0.0049%	0.0027%	0.0035%	0.0034%
2,5-二甲基 -2,4-己二烯	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0060%	0.0054%	0.0044%

[0092] 表 8 30℃, 7000ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0093]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基 -1,5-己二烯	0.0069%	0.0023%	0.0024%	0.0027%	0.0023%	0.0025%
2,5-二甲基 -2,4-己二烯	0.0082%	0.0068%	0.0039%	0.0018%	0.0000%	0.0000%

[0094] 表 9 50℃, 0ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0095]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基 -1,5-己二烯	0.0082%	0.0006%	0.0009%	0.0008%	0.0008%	0.0011%
2,5-二甲基 -2,4-己二烯	0.0088%	0.0111%	0.0119%	0.0118%	0.0120%	0.0117%

[0096] 表 10 50℃, 1000ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0097]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基 -1,5-己二烯	0.0057%	0.0013%	0.0016%	0.0015%	0.0017%	0.0016%
2,5-二甲基 -2,4-己二烯	0.0064%	0.0090%	0.0071%	0.0047%	0.0018%	0.0013%

[0098] 表 11 70℃, 0ppm1, 1-二甲氧基甲烷

[0099]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0024%	0.0005%	0.0006%	0.0006%	0.0010%	0.0012%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0042%	0.0133%	0.0131%	0.0124%	0.0104%	0.0096%

[0100] 表 12 70℃, 1000ppm 1,1-二甲氧基甲烷

[0101]

组分	时间/分钟					
	0	5	10	20	40	60
2,5-二甲基-1,5-己二烯	0.0027%	0.0013%	0.0010%	0.0008%	0.0007%	0.0003%
2,5-二甲基-2,4-己二烯	0.0049%	0.0050%	0.0027%	0.0014%	0.0009%	0.0006%

[0102] 在没有 1,1-二甲氧基甲烷情况下, 将 2,5-二甲基-2,5-己二烯快速异构化为 2,5-二甲基-2,4-己二烯, 随后后者非常缓慢地分解 (decay)。如果溶液中存在 1,1-二甲氧基甲烷, 2,5-二甲基-2,4-己二烯快速分解为不同的产物。

[0103] 表 13 中列出每种条件下的 2-甲基-2,5-己二烯和 2,5-二甲基-2,4-己二烯分解的一级速率常数。

[0104] 表 13

[0105]

		一级速率常数 s^{-1}		
		30℃	50℃	70℃
2-甲基-2,5-己二烯分解的速率常数	[1,1-二甲氧基甲烷]/ppm			
	0	0.0015	0.007	0.0325
	1000		0.0367	0.1147
2,5-二甲基-2,4-己二烯分解的速率常数	7000	0.0581		
	0	0.0003	0.0063	0.0003
	1000		0.0365	0.0812
	7000	0.0878		

[0106] 因此, 加入 1,1-二甲氧基甲烷对于 2-甲基-2,5-己二烯和 2,5-二甲基-2,4-己二烯的分解速率具有较大影响。

[0107] 实施例 5

[0108] 使用两种 Lewatit 2431 树脂样品:

[0109] A 新用树脂

[0110] 通过用包含 200ppm 氢醌 (HQ) 的甲醇和再用包含 100ppmHQ 的纯 MMA 洗涤所述树脂进行制备。

[0111] B 已用的树脂

[0112] 使用已经暴露至连续流动的有杂质 MMA 12 天的样品。通过丙酸甲酯和甲醛之间的缩合反应产生 MMA 的方法获得所述有杂质的 MMA。

[0113] 用有杂质的 MMA 并且包含表中所示含量的顺式和反式 2-甲基-2,4-己二烯和 100ppmHQ 的反应混合物,使用实施例 1 所述方法并在 50℃测试所述两种样品:

[0114] 以下表 14 中列出了每个物种的浓度。

[0115] 表 14

[0116]

			暴露时间/分钟					
			0	2	5	10	20	30
新 用 树 脂	0ppm1,1-二甲 氧基甲烷	反式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0035%	0.0011%	0.0004%	0.0002%	0.0000%	0.0000%
		顺式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0040%	0.0003%	0.0001%	0.0001%	0.0000%	0.0000%
已 用 的 树 脂	0ppm1,1-二甲 氧基甲烷	反式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0035%	0.0022%	0.0021%	0.0016%	0.0007%	0.0002%
		顺式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0040%	0.0014%	0.0008%	0.0007%	0.0003%	0.0001%
新 用 树 脂	+1000ppm1,1- 二甲氧基甲烷	反式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0041%	0.0008%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
		顺式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0015%	0.0004%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
已 用 的 树 脂	+1000ppm1,1- 二甲氧基甲烷	反式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0041%	0.0001%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%
		顺式-2-甲 基-2,4-己 二烯	0.0015%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%	0.0000%

[0117] 在酸性离子交换树脂的存在下,由于其保持平衡,2-甲基己二烯随着时间的浓度变化变得复杂。因此,增加二烯烃的浓度,以检查分解动力学。发现其结合浓度大致上按指数地随着时间下降。以下表 15 中列出了有和没有加入含甲醛物种情况下得自两种树脂的一级速率常数:

[0118] 表 15

[0119]

动力学对比	新用树脂	已用的树脂
没有 1,1-二甲氧基甲烷	0.5	0.09
加入 1,1-二甲氧基甲烷	0.8	0.9

[0120] 经过新用树脂,加入 1,1-二甲氧基甲烷条件下除去速度增加约 50%。已在之前使用该树脂时,在没有 1,1-二甲氧基甲烷的情况下,除去速度非常低,仅是使用新用树脂的 17%。然而,在 1,1-二甲氧基甲烷的存在下,已用树脂活性增加 10 倍,使得该活性和新用树脂一样好。

[0121] 该实验表明加入甲醛对于部分减活化酸性离子交换树脂特别有效。

[0122] 实施例 6

[0123] 使包含顺式和反式 2-甲基-2,4-己二烯和其它杂质以及 100ppmHQ 的 MMA 样品以液态形式在大气压力和 70℃下在 0.5 英寸 OD 不锈钢反应器中经过 16g 树脂固定床。调节流速以获得 31.7 分钟的停留时间。引入进料后,收集和分析样品之前,保持样品 2 个所述停留时间。表 16 中以含未处理的 MMA 物流对比了顺式和反式 2-甲基-2,4-二甲基己二烯混合含量的分析结果。

[0124] 表 16

[0125]

		新用树脂		
	起始	80ppmHCHO	200ppmHCHO	320ppmHCHO
福尔马林源				
1,1-二甲氧基甲烷	0.0061 %	0.0005 %	0.0005 %	0.0000 %
37 % 福尔马林	0.0061 %	0.0012 %	0.0000 %	0.0000 %
包含 81.5 % MeP, 10 % HCHO, 6.5 % 甲醇和 2 % 其他组分的工艺物流	0.0061 %	0.0007 %	0.0006 %	0.0000 %
		已用树脂		
	起始	80ppmHCHO	200ppmHCHO	320ppmHCHO
福尔马林源				
1,1-二甲氧基甲烷	0.0061 %	0.0018 %	0.0017 %	0.0000 %
37 % 福尔马林	0.0061 %	0.0026 %	0.0004 %	0.0004 %
包含 81.5 % MeP, 10 % HCHO, 6.5 % 甲醇和 2 % 其他组分的工艺物流	0.0061 %	0.0014 %	0.0015 %	0.0006 %

[0126] 该实验表明无论是否加入甲醛作为 1,1-二甲氧基甲烷,作为福尔马林或作为甲醇类非水甲醛物流,均没有差别。

[0127] 实施例 7

[0128] 使用 750ml Lewatit 2431 酸性离子交换树脂床以 600g/ 小时的流速, 处理包含多种杂质和 100ppm 氢醌作为稳定剂的有杂质的 MMA。保持该流动 62 天。第一个 62 天内, 对于 17.5ppm 甲醛进料, 表 17 中列出了平均进料和多种杂质的排出物成分 ppm 和各组分转化率:

[0129] 表 17

[0130]

	进料	出料	转化率
异丁醛	96.1	37.4	61.1%
异丁烯醛	3.2	0.1	96.4%
异丁醇	50.7	27.7	45.3%
戊烯醛	8.9	0.2	97.4%
甲苯	18.9	17.6	7.1%

[0131] 如表 18 所示在更长流动周期后分析其它杂质。

[0132] 表 18

[0133]

120-126 天	进料	出料	平均转化率
乙基异丙烯基酮	2.7	0.0	100.0%

[0134] 当树脂床已经长时间运转时, 除去一些其它组分需要甲醛。图 1 和表 19 列出了完全除去之前含二乙烯基酮 (DVK) MMA 需要超过 60ppm 甲醛。

[0135] 表 19

[0136]

在线时间 / 天	包含的甲醛/ppm	二乙烯基酮的组分转化率 / %	在线时间 / 天	包含的甲醛/ppm	二乙烯基酮的组分转化率 / %
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 %
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 %

[0137] 实施例 8

[0138] 用甲醇以 0.15 克 / 毫升 / 小时的流速洗涤新离子交换树脂 (800ml 等分样品), 直至水含量下降到低于 0.2wt%, 以除去水。然后排出除去过量甲醇, 并用 MMA 以相同的流速洗涤, 直至甲醇含量降至低于 0.2wt%。使用两体积包含 111ppm 二乙酮和 320ppm 甲缩醛 -2(CH₃-O-(CH₂-O)₂-CH₃) (相当于包含 180ppm 甲醛) 的有杂质的 MMA 用于实验, 然后以 2 毫升 / 分钟冲洗通过该树脂样品 80 分钟, 以用希望的组分取代该纯 MMA。将该树脂转移入瓶子, 该瓶子装满有杂质的 MMA 样品, 并通过套管用空气使样品鼓泡以进行饱和。密封该瓶子, 然后放置在 55℃ 油浴中。间歇地收集样品进行分析。分析结果列于表 20 中:

[0139] 表 20

[0140]

树脂暴露的时间 / 小时	[二乙烯酮]/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

[0141] 显然本发明的方法导致二乙基甲酮含量显著减少。

[0142] 关注在本发明同时或之前提交的与本申请相关的文件和文献并对公众公开,此处全部该文献内容引入本文供参考。可以任何组合形式结合本说明书(包括所附权利要求书、摘要和附图)中公开的全部特征,和/或所公开的全部任何方法或工艺的步骤,除非其中至少某些特征和/或步骤是互相排斥的组合。

[0143] 本说明书(包括任何所附权利要求书、摘要和附图)中公开的每个特征可以被起相同、等效或类似目的作用的替代特征代替,除非有其它清楚地描述。因此,除非有其它清楚地描述,每个公开的特征仅是等效或类似特征的上位系列中一个实例。

[0144] 本发明不局限于上述一个或多个具体实施方案的细节。本发明包括本说明书(涉及任何所附权利要求书、摘要和附图)公开特征的任何新特征或任何新组合,或涉及如此公开的任何方法或工艺步骤的任何新步骤或任何新组合。

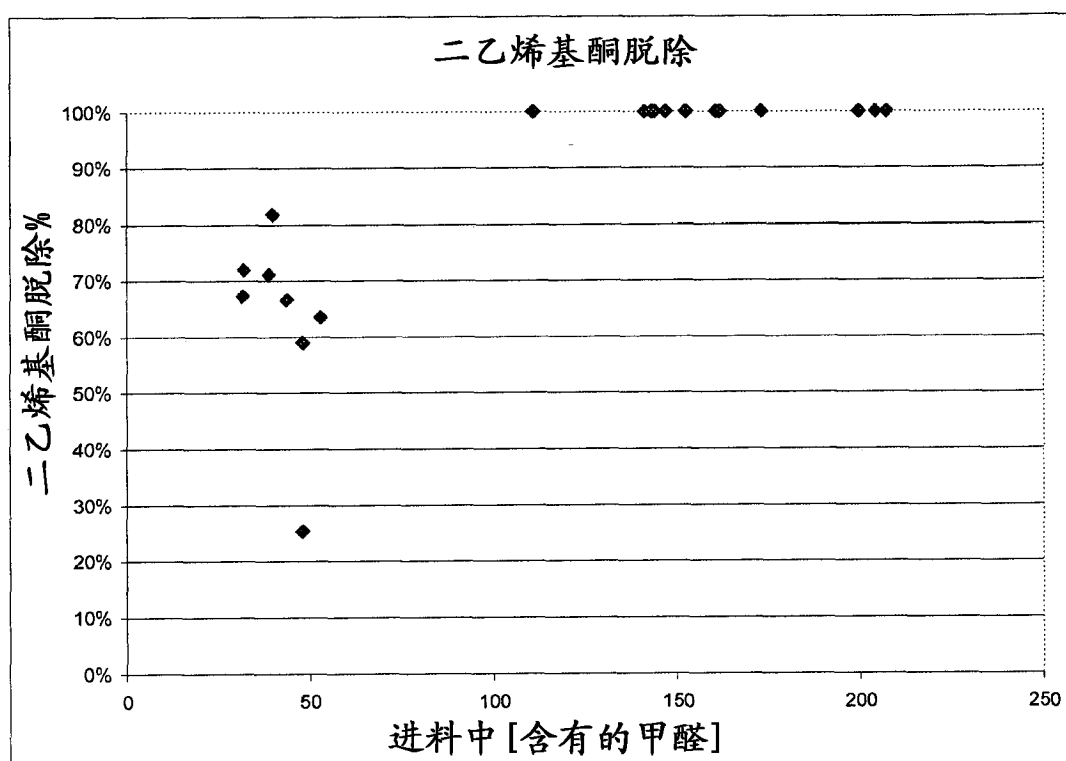


图 1