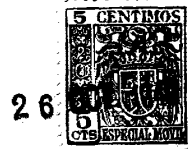


190204



MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

EB. =

1904

MEMORIA

DESCRIPTIVA

para una patente de Invención, por veinte años, por: = Procedimiento para la obtención de esteres del ácido metacrílico = a favor de la firma, Lonza Elektrizitätswerke und Chemische Fabriken Aktiengesellschaft; residente en Basel - Suiza. -

El presente invento se refiere a un método perfeccionado para la obtención del metilmetacrilato monómero, partiendo de acetoniacianhidrina como principal material de partida.

Se han dado a conocer numerosos métodos para preparar el metilmetacrilato monómero partiendo de acetoniacianhidrina, metanol, ácido sulfúrico concentrado -y/o oleum de bajo contenido-. En sus rasgos principales son iguales todos estos métodos, ya que en una primera fase comprenden la formación de metacrilamida, en una segunda fase la esterificación de la amida metacrílica en metilmetacrilato monómero y en una tercera fase la obtención de este metilmetacrilato monómero en estado puro.

En los métodos hasta ahora empleados el efecto útil con que la acetoniacianhidrina permitía transformarse en metacrilamida,



oscilaba aún cuando debía ser bastante importante para obtener un elevado rendimiento. Un estudio detenido de la antigua técnica seguida en la transformación de la acetoniacianhidrina en metacrilamida permite comprobar que, aunque en diverso grado, se presenta la tendencia a formarse productos secundarios, polimetacrilamida y/o polimetacrilnitrilo y que se afecta desfavorablemente por el hecho de que se originan reacciones desintegradoras que en diverso grado dan lugar a la formación de productos de carburación, acetona y ácido cianhídrico.

Por lo que toca a la fase de esterificación de la metacrilamida, sometiendo también a un examen experimental, realizado con todo cuidado, la técnica anteriormente seguida, se desprende que aún con diverso grado de intensidad, está sometida a la notable tendencia de que se originen conjuntamente polimetacrilamida y/o polimetilmetacrilato y/o ácido polimetacrílico y/o éster metílico del ácido alfa-oxi-isobutílico y/o amida del ácido alfa-oxi-isobutílico, o dé lugar a reacciones desintegradoras que conducen a la formación de acetona y/o CO y/o amoníaco y/o éter dimetílico.

Por lo que respecta a obtener puro el metilmetacrilato monómero, al examinar experimentalmente la técnica antes usual se ha comprobado el hecho de que se perdía entre el 3 y el 12 % del metacrilato producido en la esterificación, durante las diversas operaciones de purificación, mediante las cuales se aísla.

Según esto los fines que el solicitante del presente invento se ha propuesto, son los siguientes;

1/ Crear un procedimiento para transformar la acetoniacianhidrina en metacrilamida, el cual limite las reacciones secundarias y desintegradoras a un grado despreciable y que dependa menos de los difíciles métodos de trabajo que exigen una exactitud



penosa, que lo que hasta ahora ocurría con los métodos seguidos en la antigua técnica.

2/ Crear un procedimiento para la esterificación de la metacrilamida que limite a un mínimo el papel de las reacciones secundarias y desintegradoras o destructivas.

3/ Crear una técnica para obtener puro el metacrilato monómero, gracias a la cual sea posible realizar por decirlo así cuantitativamente la separación del monómero existente en el producto de la esterificación.

Por lo que se refiere a la transformación de la acetona cianhidrina en amida metacrílica, se ha comprobado que puede obtenerse una transformación casi cuantitativa cuando esta fase se realiza siguiendo la siguiente serie de operaciones:

a/ La preparación del éster del ácido bórico de la acetona cianhidrina mediante una reacción entre la acetona cianhidrina (en estado casi anhidro) y/o el anhídrido del ácido bórico o el ácido pirobórico a 50° C, empleando un exceso de 10 %.

b/ La acidólisis del éster del ácido bórico tratando el sistema ácido-bórico-éster con 1,2 hasta 1,6 mol. de ácido sulfúrico al 96 % por mol. de acetona cianhidrina empleada primitivamente, a una temperatura en el sistema de reacción de 60-80° C.

c/ Hacer pasar el sistema obtenido de la operación, en mezcla íntima con 1 mol. de agua por mol. de acetona cianhidrina empleada primitivamente, a través de un cambiador térmico, manteniendo tal velocidad de paso que ninguna porción del sistema resultante de la reacción presente un tiempo de permanencia menor que medio minuto o mayor que dos minutos, y siendo las condiciones tales que la temperatura de la masa saliente se encuentre entre 125 y 150°.

d/ El enfriar sin demora a 60° C la masa que abandona al

90204



4. -

cambiador térmico.

En la ejecución de la fase en que se forma el éster del ácido bórico, se puede agregar poco a poco ácido pirobórico o el anhídrido del ácido bórico y éste en una cantidad que coincida con el progreso de la reacción. Pero también la acetonaanhidrina puede agregarse poco a poco a una papilla de ácido pirobórico o de anhídrido del ácido bórico y benzol, toluol o xilol, después de lo cual se expulsa rápidamente al vacío, después de terminada la esterificación, el medio que forma la papilla y al mismo tiempo se procura que en ningún momento la temperatura del sistema suba por encima de 50° C. Si la acetonaanhidrina empleada para comenzar contiene agua, entonces se debe agregar un exceso suficiente de ácido pirobórico o de anhídrido del ácido bórico, para tener en cuenta toda el agua existente. Después de mezclar las cantidades indicadas de acetonaanhidrina y ácido pirobórico o anhídrido del ácido bórico, el sistema de reacción se deberá agitar durante 10 minutos hasta 2 horas. En ningún momento deberá la temperatura sobrepasar los 50° C durante la formación del éster del ácido bórico. Al calcular el agua que se agrega al material conducido a través del cambiador térmico como después se describe, debe tenerse en cuenta la cantidad de agua que ya se ha introducido en el sistema con el ácido sulfúrico al 96 %.

Al trabajar con la metacrilamida así preparada se ha comprobado que la esterificación de la misma en metilmetacrilato monómero tiene lugar en 90-95 %, cuando se la realiza siguiendo un proceso que comprende por orden las siguientes medidas:

a/ Manteniendo constantemente una temperatura de 60° por mol. de acetonaanhidrina de la que se ha partido, se agrega 1,2 hasta 1,7 mol. de metanol.

b/ Por mol. de acetonaanhidrina de la que se ha partido,



se agrega $1/3$ hasta $1/2$ mol. de agua con velocidad uniforme en el transcurso de 20-40 minutos. Durante este tiempo se mantiene a 60° C la temperatura del sistema de esterificación.

5 c/ Por mol. de acetoniánhidrina de la que se parte, se agrega $2/3$ hasta 1 mol. de agua con velocidad siempre igual en el transcurso de 40 a 80 minutos, durante cuyo tiempo la temperatura de esterificación se hace subir uniformemente a $130-135^{\circ}$. Los vapores que entonces se forman, se conducen a través de unos aparatos compuestos de una columna con un poder de separación correspondiente a 7-10 fondos teóricos -la que trabaja con una relación de reflujo de 3:1 hasta 5:1- y de un condensador y se recoge el producto condensado.

15 b/ Después que a una temperatura de $130-135^{\circ}$ en el sistema de reacción se ha agregado la segunda porción de agua y los vapores producidos por el sistema se han recogido como condensados según c/, entonces se destila el sistema de reacción con vapor de agua y ésto hasta tanto que en la cabeza de la columna se alcance la temperatura de 100° .

20 El producto condensado inmediatamente después que se ha recogido, se enfría a $10-20^{\circ}$ y después de efectuar la indicada destilación con vapor de agua se presenta como un sistema compuesto de dos fases, cuya capa superior está constituida por metilmetacrilato como componente principal y de agua y metanol como componentes menos importantes, y cuya capa inferior está formada por agua como componente más importante, junto con metanol y metilmetacrilato como componentes más insignificantes.

25 Se ha descubierto además que la obtención del monómero contenido en el producto de purificación, en estado puro, puede verificarse por decirlo así cuantitativamente cuando se ejecutan por 30 orden las siguientes operaciones:



a/ El condensado compuesto de dos fases -que representa el rendimiento de la esterificación- se agita energicamente durante 3 á 5 minutos, después de lo cual el sistema se deja reposar tranquilamente durante 5 minutos. b/ La capa inferior que se ha separado, se separa cuidadosamente.

5

c/ La capa superior obtenida en la operación a/, se somete a 3 operaciones de lavado sucesivas, empleando cada vez un volumen igual de agua que el de la capa y componiéndose cada operación de lavado de un período de agitación, otro período de reposo y de la separación de las capas como se ha descrito en a/ y b/.

10

d/ La capa superior separada por lavado se enfría rápidamente a - 5 hasta - 20°, después de lo cual los cristales de hielo formados al enfriar, se separan del "líquido madre".

e/ Este líquido madre se fracciona a presión reducida u ordinaria empleando una columna cuyo poder de separación corresponde a 10-20 fondos teóricos y la cual se sirve con una relación de reflujo de 2:l hasta 7:l. Entonces se obtiene un producto de cabeza constituido por todo el material, el cual a la presión dada hierve por bajo del verdadero punto de ebullición del metilmetacrilato monómero, y el producto propio constituido por metilmetacrilato puro.

15

20

f/ Las capas inferiores reunidas de las operaciones descritas en b/ y c/ se destilan a la presión atmosférica empleando una columna con un poder de separación de 15 a 20 fondos teóricos y que trabaja con una relación de reflujo situada entre 2:l y 7:l. Se destila hasta tanto que se haya eliminado esencialmente todo el metanol contenido en la mezcla, después de lo cual se deja reposar tranquilamente el residuo. Este luego separa una capa de metilmetacrilato monómero.

25

30

g/ Se reúne el producto de cabeza de la operación e/ con

190204



7. -

los cristales de hielo deshelados de la operación d/ y con la capa de monómero de la operación f/ y esta mezcla se trabaja con el producto condensado en la carga inmediata.

5 Al separar el "líquido madre" de los cristales de hielo suspendidos en él, debe cuidarse de que durante la operación de separación el sistema no eleve esencialmente su temperatura.

Para lograr resultados óptimos son de gran importancia las medidas de precaución siguientes:

10 1. - Antes de agregar el ácido sulfúrico se deberá tratar con polvo de cobre el éster del ácido bórico de la acetona-
cianhidrina y esto en una cantidad que sea el 1% de la carga de acetona-
cianhidrina que sirvió de material de partida.

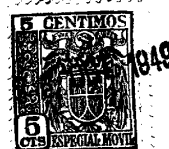
15 2. - Antes de iniciar la operación esterificadora se debe -
rá agregar al sistema hidroquinona en una cantidad que corresponda
al 1/2% de la acetona-
cianhidrina, de la que se ha partido.

3/ En el recipiente en que se acumula el destilado del
producto de esterificación, se debe echar una cantidad de hidroqui-
nona que sea el 1/2% del rendimiento en monómero que se puede es-
perar.

20 4/ Durante todas las operaciones de purificación y de mo-
do especial al destilar la carga de metilmetacrilato, mediante la
cual se obtiene al final el monómero puro, se debe agregar a to-
dos los productos que suministran monómeros y que están expuestos
a un caldeo, hidroquinona en la cantidad de 0,006 hasta 1% de la
25 cantidad existente de monómero.

Las ventajas que pueden obtenerse gracias al presente in-
vento, son las siguientes:

30 1. - Un rendimiento más elevado al transformar la acetona-
cianhidrina en metacrilamida y, al repetir el proceso, una mayor
uniformidad de los productos que la conseguida hasta ahora.



2. - Un rendimiento más elevado en metilmetacrilato monómero partiendo de la acetona-cianhidrina de la que se parte, mayor que el logrado hasta ahora.

3. - Una pérdida menor en monómero obtenido por esterificación directa, que hasta ahora, al obtener puro dicho monómero de los productos directos de la esterificación.

Seguramente que el especializado podrá dentro del marco de la idea del invento prever diversas formas de ejecución. Por ejemplo, las siguientes:

a/ En la fase en que los ésteres del borato de la acetona-cianhidrina se tratan con ácido sulfúrico al 96 %, en lugar de este ácido de 90 % y más, se puede emplear oleum con un contenido de 20 % de SO_3 , ácido fosfórico con una concentración superior al 90 %, y también ácido clorhídrico gasiforme y anhidro o disoluciones de ácido clorhídrico en un medio no acuoso.

b/ La esterificación de la amida metacrílica puede también realizarse de modo que:

1) el alcohol se agregue en cantidades estequiométricas o mayores que las necesarias para la esterificación de la amida, a temperaturas entre 40 y 80° C, y después se agregue el agua en cantidades estequiométricas hasta un exceso de 250 % sobre la amida y luego a continuación se caliente la masa durante 4-10 horas con reflujo del alcohol y finalmente, para aislar el éster monómero se someta la masa a un fraccionamiento o a destilación por vapor de agua; o bien

2) a la disolución ácida de la metacrilamida se agregue en corriente uniforme una mezcla de metanol y agua durante un espacio de 1-3 horas y a temperaturas de 110-130° C, recogiendo el destilado que pasa.

MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL

190204



9. -

2

c/ En lugar de la técnica de enfriamiento para separar los cristales de hielo, los destilados que contienen al éster monómero acuoso, pueden enfriarse hasta 0° C o más bajo y esto en presencia de sustancias absorbentes de agua, como por ejemplo sulfato sódico anhidro o sustancias higroscópicas, por ejemplo carburo de calcio, después de lo cual se separan del éster monómero estas sustancias o sus productos de transformación mediante operaciones mecánicas, como filtración o centrifugación.

10 Ejemplo de la síntesis del metilmetacrilato monómero.

Partiendo de 544 g de ácido bórico que se suspendieron en 3 litros de xilol, se prepara el ácido pirobórico, eliminando el agua desprendida por caldeo mediante destilación azeótropa a medida que se produce. Esta operación se realiza en un matraz calentado y provisto de agitador, el cual se une mediante un dispositivo Bidwell-Sterling con un refrigerante superficial vertical enfriado por agua. En cuanto el agua de reacción destilada corresponde a la separación de 5 mol. de agua por 4 mol. de ácido bórico primitivamente empleado, el xilol existente en el matraz se expulsa al vacío hasta sequedad.

Inmediatamente se agrega benzol seco en una cantidad que baste precisamente para formar con el ácido pirobórico en el matraz una papilla agitable. Para enfriarse se circunda el matraz de un baño de agua y luego se empieza por agregar 850 g de acetoniacianhidrina, manteniendo la velocidad de admisión tan elevada como pueda combinarse con mantener una temperatura de reacción de 50° C durante todo el período de incorporación de cianhidrina. Siguiendo mantenida la temperatura a 50°, el sistema de reacción obtenido se agita durante una hora. Al final de este pe -



río se termina la formación del éster del ácido bórico.

El benzol agregado se separa rápidamente por destilación al vacío, no dejando nunca que la temperatura pase de los 50° C. Inmediatamente se agrega polvo de cobre en una cantidad de 1 % en peso de la acetoniánhidrina empleada, y luego 1630 g de ácido sulfúrico al 96 % con tal velocidad que al enfriar el recipiente de reacción con auxilio de un baño de agua nunca se sobrepase la temperatura de 60°.

La masa de reacción formada se conduce luego con una velocidad de 100 C³ por minuto a través de un tubo de cristal de 9 milímetros de diámetro y 4,35 m. de longitud sumergido en un baño de aceite mantenido a 175° C. Al mismo tiempo se agrega agua con una velocidad de 9 centímetros cúbicos por minuto. Ambas corrientes penetran en el tubo por una pieza de empalme en forma de Y. La masa abandona al tubo con una temperatura de 150° y se enfría sin pérdida de tiempo a 60° en un depósito colector.

Después que toda la masa en que la cianhidrina se ha transformado casi cuantitativamente en metacrilamida, se ha acumulado en este recipiente, se la pasa a un matraz de 3 cuellos. Este se provee de un embudo de goteo y de un agitador y se comunica por una columna llena de espirales de cobre y cuyo efecto separador corresponde a 7-10 fondos teóricos, con un condensador lleno de agua.

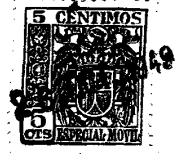
Inmediatamente se agregan por el embudo de goteo 480 g. de metanol, regulando la temperatura de modo que en la masa de reacción nunca se sobrepasen los 60°. Sigue la adición de 90 cm³ de agua, que se realiza con velocidad uniforme en el decurso de 20 minutos. También aquí se mantiene a 60° la temperatura en la masa de reacción. La columna del aparato se ajusta a reflujo total. Después de terminar la adición de estos 90 cm³, se dejan entrar otros 180 cm³ de agua con velocidad uniforme en el transcurso de una hora.



Durante este tiempo a/ la temperatura se eleva de 60 a 135° C, b/ en la columna se mantiene una relación de reflujo de 3:1 y c/ el condensado del producto vaporiforme se recoge en un recipiente.

Después que se ha terminado la adición de la porción ú -
5 timamente indicada de agua, el contenido del matraz se somete a una destilación por vapor de agua, manteniendo la temperatura de dicho contenido a 135°. Esta destilación por vapor de agua se con -
tinúa hasta que la temperatura de los vapores del producto llega en la cabeza de la columna^a/100°. El destilado recogido se agita
10 durante 3 minutos y luego se deja reposar tranquilamente durante 5 minutos, con lo cual se separa en dos capas. La capa inferior se separa y se guarda. La capa superior se lava tres veces cada vez con un volumen de agua nueva igual al de la capa y la capa inferior que se separa después de cada lavado, se reúne con la capa inferior
15 primeramente obtenida.

Después del último lavado la capa superior se enfría a -
- 10° y los cristales de hielo que entonces se forman, se separan por filtración del agua madre. Estas aguas madres se destilan des -
pués a la presión atmosférica empleando una columna llena de espi -
20 rales de cobre, cuya capacidad de separación corresponda a 10 fon - dos teóricos y en la que se mantenga una relación de reflujo de 3:1. El destilado se recoge en dos porciones: a/ un producto de cabeza constituido por todo el material que pasa a 760 milímetros por bajo de 100,2° C, y b/ la fracción pura que se obtuvo con 760
25 milímetros de presión a 100,2° C o por encima, y de metilmetracri - lato monómero puro. Las capas inferiores reunidas, que en las ope - raciones para la elaboración del destilado bruto obtenido del pro - ducto de esterificación, se recogen, se destilan a presión ordina - ria utilizándo una columna con una capacidad separadora correspon -
30 diente a 15 fondos teóricos y manteniendo en la misma una relación



de reflujo de 5:1. La destilación se continúa hasta que se separa esencialmente todo el metanol contenido en estos materiales reunidos. Una vez logrado esto, el residuo de la destilación se deja reposar tranquilamente. Entonces se separa en dos capas, de las cuales la superior se compone de metilmetacrilato monómero.

Los cristales de hielo deshelados que en el enfriamiento de la capa superior del destilado se separan del producto de la esterificación, la capa de monómero que se obtiene en la destilación de las aguas de lavado, y el producto de cabeza de la destilación de la capa superior (compuesta de metilmetacrilato impurificado con agua) se reúnen y se trabajan con el condensado inmediato del producto de esterificación que se trata.

El monómero puro juntamente con el monómero contenido en los diversos materiales, los cuales se habían guardado para trabajarlos con el destilado del producto de esterificación y que se obtiene en la operación inmediata, corresponde a un rendimiento de 92% referido al rendimiento teórico deducido de la cantidad de acetoniacianhidrina, de que se había partido.

N O T A

=====

La presente patente, consta de las siguientes reivindicaciones; solicitandose la reivindicación de la prioridad de la solicitud de patente de los E.E.U.U. serial N° 58.803 del día 6 de Noviembre de 1948.

1. - Procedimiento para la obtención de esteres del ácido metacrílico por transformación de acetoniacianhidrina en metacrilamida y esterificación de ésta última con formación y aislamiento

190204



13. =

del metacrilato, caracterizado por las siguientes fases del proceso:

5 a/ porque la acetonecianhidrina por adición de combinaciones del ácido bórico, por ejemplo ácido pirobórico o anhídrido del ácido bórico en un medio casi anhidro, se convierte en los ésteres del ácido bórico de la acetonecianhidrina;

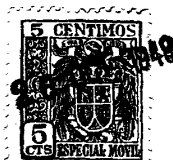
10 b/ porque la mezcla de ésteres del ácido bórico se trata con ácidos concentrados y luego el grupo nitrilo de la disolución ácida del éster cianhidrinico del ácido bórico se transforma por adición de agua en un grupo amino con formación de metacrilamida, y

15 c/ porque luego la metacrilamida por adición de alcohol y después de agua en disolución ácida, se convierte en el éster del ácido metacrílico y éste último se aísla.

2. - Procedimiento según lo reivindicado en el punto 1, caracterizado porque según la fase -a- la acetonecianhidrina se trata con ácido pirobórico o anhídrido del ácido bórico a temperaturas entre 30 y 100° C, con preferencia 40-60° C.

20 3. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 y 2, caracterizado porque la reacción entre la acetonecianhidrina y los anhídridos formados de los ácidos bóricos tienen lugar según la fase -a- en presencia de un tercer componente inerte, el cual o se agrega intencionadamente al sistema, o se ha utilizado para obtener el derivado del anhídrido del ácido bórico con objeto de formar un medio lodoso, y/o el cual suministra el segundo componente para la combinación azeótropa o pseudo-azeótropa, para eliminar el agua de reacción del medio en que se forma el éster del ácido bórico.

30 4. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1



á 3, caracterizado porque los ácidos concentrados, con los que se trata el éster del ácido bórico según las fases b/, se componen de ácido sulfúrico concentrado, oleum con un contenido de SO_3 inferior a 20 %, ácido fosfórico de más de 90 % y ácido clorhídrico gasiforme anhidro, o de ácido clorhídrico disuelto en medio no acuoso, y porque el tratamiento se realiza a temperaturas entre $0-110^{\circ} C$, con preferencia $40-60^{\circ} C$.

5. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 4, caracterizado porque en la fase b/ el agua para la hidrólisis del grupo nitrilo de la disolución ácida cianhídrica del ácido bórico se introduce continuamente en una zona calentada de reacción en corriente uniforme y en cantidades estequiométricamente equivalentes, en la cual zona la disolución se encuentra al principio a una temperatura de $30-100^{\circ} C$, preferentemente a $40-60^{\circ} C$, y en la que la mezcla se calienta hasta una temperatura máxima de $180^{\circ} C$, preferentemente a $120-160^{\circ} C$ y esto durante un período entre 1 y 5 y preferentemente entre 1 y 2 minutos, y porque luego la masa saliente continuamente de la zona de reacción se enfría inmediatamente a temperaturas entre $30-100^{\circ} C$ y con preferencia a $60^{\circ} C$.

6. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 5, caracterizado porque en la fase c/ se agregan a la disolución ácida de la metacrilamida alcoholes en cantidades estequiométricas o mayores de las necesarias para la esterificación de la amida, a temperaturas entre $40-80^{\circ} C$, y porque después se agrega agua en cantidades estequiométricas hasta un exceso de 250 % sobre las últimas, calentando la masa con reflujo del alcohol durante 4-10 horas y porque luego para aislar el éster monómero se destila la masa de reacción por fraccionamiento o con vapor de agua.



7. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 6, caracterizado porque en la fase c/ a la disolución ácida de la metacrilamida se agregan 1,2-1,7 mol. de alcohol por 1 mol. de acetona cianhidrina primitivamente empleada, y porque el sistema durante todo el período de adición de alcohol se mantiene a una temperatura entre 30 y 80° C, porque después el agua se agrega en cantidades de 1-1,5 mol. por 1 mol. de cianhidrina de partida, uniformemente en un espacio de tiempo de 1-1,5 horas, en tales condiciones que la adición de agua se efectúe al principio a una temperatura constante entre 30-80° C, retornando a la masa median-
5 te reflujo todos los destilados, y porque al agregar el agua restante se deja subir la temperatura calentando rápidamente a cuando más 180° C, preferentemente a 110-140° C y los productos de reacción constituidos por una mezcla terciaria de éster monómero, agua y alcohol, se separan por destilación.
10
15

8. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 7, caracterizado porque en la fase c/ a la disolución ácida de la metacrilamida se hace llegar en corriente uniforme una mezcla de alcohol y agua durante un período de 1-3 horas y a temperaturas de 110-130° C y se recoge el destilado que entonces pasa.
20

9. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 a 8, caracterizado porque en la fase c/ inmediatamente de agregar el agua a la masa de reacción alcohólica y esterificada se sigue una destilación por vapor de agua, la cual se realiza hasta que pase vapor de agua solo.
25

10. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos 1 á 9, caracterizado porque las diversas fracciones o todas las que contienen al éster monómero, se someten a un enfriamiento hasta o por bajo de 0° C para reducir el contenido de agua del éster, tratando el monómero acuoso enfriado a 0° o por bajo de 0° C
30



bien con sustancias que absorban o fijen el agua, bien enfriándolo -
lo a una temperatura entre - 5 y - 20° C con separación de cristales
de hielo, y porque luego el material absorbedor del agua o fi-
jador de la misma o los cristales de hielo precipitados se sepa-
5 ran por operaciones mecánicas, por ejemplo filtración o centrífuga-
ción, del éster monómero.

11. - Procedimiento según lo reivindicado en los puntos
1 á 10, caracterizado porque los destilados conteniendo el éster
monómero obtenido en la fase c/, agua y alcohol y que se componen
10 de una capa superior más rica en éster y de otra capa inferior
más rica en agua, se lavan con agua de tal modo que el agua que
primeramente se ha empleado para separar por lavado la capa supe-
rior, se reuna con la capa inferior y porque de la mezcla así ob-
tenida se aísla el alcohol y el éster monómero.

12. - Procedimiento para la obtención de ésteres del áci-
do metacrílico -

Según se describe y reivindica en esta memoria descripti-
va.

La cual consta de diez y seis hojas, foliadas y escritas a
20 máquina por una sola de sus caras.

Madrid, a 26 de Octubre de 1949. -

**MALA REPRODUCCION
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**