



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 252**

51 Int. Cl.:
C08F 2/00 (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02737168 .1**
86 Fecha de presentación : **22.05.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1395613**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **10.03.2004**

54 Título: **Procedimiento y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo.**

30 Prioridad: **22.05.2001 US 862405**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **GE Betz, Inc.**
4636 Somerton Road
Trevese, Pennsylvania 19053-6783, US

72 Inventor/es: **Eldin, Sherif**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimientos y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo.

5 **Campo de la invención**

La presente invención proporciona procedimientos y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo, tales como olefinas y diolefinas.

10 **Antecedentes de la invención**

Los procedimientos industriales habituales para producir monómeros de vinilo incluyen diversos procedimientos de purificación tales como destilación para retirar impurezas. Las operaciones de purificación a menudo se realizan a temperaturas elevadas y esto puede aumentar la velocidad de polimerización indeseada. La polimerización, tal como polimerización térmica, durante el procedimiento de purificación del monómero, no solo da como resultado la pérdida del producto final monomérico deseado, sino también de la eficacia de producción provocada por la formación y deposición del polímero sobre el equipo de proceso. La polimerización indeseable provoca pérdidas de monómero, y puede provocar problemas operativos tales como aumento de la viscosidad del fluido, temperatura, flujo restringido en tuberías, y bloqueo de filtros. En las operaciones que requieren calor, dicha deposición afecta negativamente a la eficacia de transferencia de calor.

Típicamente los monómeros se estabilizan con la adición de sustancias que actuarán como inhibidores o retardantes de la polimerización.

25 Ciertos monómeros de vinilo tales como las diolefinas butadieno e isopreno polimerizarán cuando se dejan en tanques de almacenamiento y durante el transporte a temperaturas tan bajas como la temperatura ambiente. Esta polimerización se inicia por reacción del monómero de diolefina con el oxígeno presente en el sistema que contiene el monómero. Esta reacción formará peróxidos y especies de radicales libres que perpetuarán la reacción con el monómero de diolefina.

30 Se han intentado diversos enfoques con respecto a este problema de polimerización. La Patente de Estados Unidos N° 3.148.225 enseña que las *N,N*-dialquilhidroxilaminas inhibirán la polimerización de la formación de polímero en forma de palomita de maíz en los sistemas de recuperación de monómero de olefina. En estudios comparativos, *p*-aminofenol era menos eficaz que las hidroxilaminas para inhibir la formación de polímeros con forma de palomita de maíz. La Patente de Estados Unidos N° 6.200.461 enseña el uso de combinaciones de aminofenoles con dialquilhidroxilaminas o fenilendiaminas. La Patente de Estados Unidos N° 3.342.723 ensaya *p*- y *o*-aminofenoles para inhibir el ensuciamiento con hidrocarburos líquidos. Estos compuestos resultaron eficaces para inhibir la formación y adhesión de depósitos de tipo coque durante las operaciones de refinería.

40 La Patente de Estados Unidos N° 5.510.547 enseña que una combinación de un compuesto de fenilendiamina y un compuesto de hidroxilamina es eficaz para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos vinílicos durante las condiciones de procesado. La Patente de Estados Unidos N° 4.720.566 indica que una combinación de una hidroxilamina y un compuesto de fenilendiamina es eficaz para inhibir la polimerización de acrilonitrilo durante su producción.

45 El uso de radicales libres estables basados en 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-*N*-óxido (radical nitroxilo) para controlar la polimerización por radicales libres de monómeros reactivos está bien establecida en la bibliografía. La Patente de Estados Unidos N° 3.747.988 enseña su uso para controlar la polimerización de acrilonitrilo, la Patente de Estados Unidos N° 3.733.326 indica su uso para estabilizar monómeros de vinilo, la Patente de Estados Unidos N° 3.488.338 indica su uso reducir hasta prácticamente detener la polimerización de cloropreno, la Patente de Estados Unidos N° 4.670.131 reivindica el uso de radicales nitroxilo en el intervalo de 20 ppb a 700 ppm para controlar el ensuciamiento de monómeros de vinilo.

55 Los radicales nitroxilo basados en TEMPO son relativamente caros. Las combinaciones sinérgicas de radicales nitroxilo con otros compuestos tienen beneficios (económicos y técnicos) y hay numerosas patentes que muestran estos tipos de combinaciones. Algunos ejemplos son: Patente de Estados Unidos N° 5.711.767 para el uso de moléculas de radical nitroxilo con fenilendiaminas para evitar la formación de goma en gasolina, Patente de Estados Unidos N° 5.888.356 para el uso de radicales nitroxilo con nitrosfenoles para estabilizar monómeros de vinilo, Patente de Estados Unidos N° 5.728.872 para el uso de radicales nitroxilo con benceno dihetero-sustituido para estabilizar ácido acrílico, y Patente de Estados Unidos N° 5.254.760 para el uso de radicales nitroxilo con compuestos nitro aromáticos para estabilizar monómeros aromáticos vinílicos. La Patente de Estados Unidos N° 6639026 indica el uso de compuestos de nitroxilo junto con aminofenoles para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo.

65 El documento WO-A-9802400 desvela una composición monomérica, estabilizada frente a polimerización prematura, que comprende: (a) un monómero etilénicamente insaturado o mezcla de monómeros polimerizable por iniciación por radicales libres, y (b) una cantidad eficaz, suficiente para inhibir la polimerización prematura del componente (a) de una mezcla de: (i) del 1 al 99% en peso, basado en el peso total de los componentes (i) y (ii) de una mezcla de al

menos una amina aromática y al menos un ácido orgánico en una proporción molar de 10:1 a 1:10, y (ii) del 99 al 1% en peso basado en el peso total de los componentes (i) y (ii) de al menos un compuesto radical estable.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa formación de goma frente a la proporción de composición de componentes para los componentes ensayados en el Ejemplo 1 con los resultados presentados en la Tabla I a continuación.

La Figura 2 es un gráfico del periodo de inducción frente a la proporción de composición de componentes para diversos tratamientos como se ensaya en el Ejemplo 2 con los resultados presentados en la Tabla II a continuación.

La Figura 3 representa los resultados del periodo de inducción para composiciones ensayadas y se presenta en la Tabla III a continuación.

Descripción detallada de la invención

La presente invención proporciona procedimientos y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo que comprenden añadir una cantidad inhibidora eficaz de una composición inhibidora que comprende (A) una amina alifática y (B) un compuesto de radical nitroxilo.

El compuesto de amina alifática usado en la presente invención se selecciona entre etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), butano-1,4-diamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, y ciclohexilaminas.

Los compuestos ejemplares de radicales nitroxilo incluyen, aunque sin limitación derivados de radicales dialquil nitroxilo y compuestos de 1-oxil-2,2,6,6-tetraalquilpiperidina tales como 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (OH-TEMPO), 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, acetato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 2-etilhexanoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, estearato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, benzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 4-terc-butilbenzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), n-butilmalonato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), ftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), isoftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), tereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), hexahidrotereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida, N-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-dodecilsuccinimida, 1-oxil-4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1-oxil-4-acetamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

Los monómeros se caracterizan como monómeros de vinilo polimerizables e incluyen olefinas y diolefinas. Las olefinas contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono y las diolefinas están conjugadas y contienen de aproximadamente 4 a aproximadamente 20 átomos de carbono, prefiriéndose de 4 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos de estos compuestos incluyen dicloruro de etileno, cloruro de vinilideno, etilenglicol, aromáticos de plantas de etileno y pirólisis de gasolina, butadieno, isopreno y ciclopentadieno, acetato de vinilo, acrilonitrilo, ácido metacrílico, y metacrilato de metilo.

Las composiciones de inhibidor de la presente invención son eficaces para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo tanto durante el almacenamiento como durante las condiciones de procesamiento. Las condiciones de almacenamiento incluyen también transporte de los monómeros. Estas condiciones normalmente tendrán oxígeno presente y pueden ser a temperaturas elevadas de hasta 100°C. Las condiciones de procesamiento normalmente son procedimientos de destilación y purificación y se realizan a temperaturas elevadas de 50°C y 150°C donde el oxígeno puede estar presente o ausente.

Para los fines de la presente invención, el término "cantidad eficaz para el fin" es aquella cantidad de composiciones de inhibidor necesaria para alcanzar el nivel deseado de inhibición de la polimerización de los monómeros de vinilo. Esta cantidad variará de acuerdo con las condiciones a las que se sometan los monómeros durante el almacenamiento y/o manipulación de los mismos, y un especialista en la técnica puede determinar fácilmente la cantidad eficaz total de composición inhibidora necesaria para alcanzar el nivel de inhibición deseado para la aplicación de interés. Durante el procesamiento, por ejemplo, se requerirán altas temperaturas y una mayor contaminación del monómero requerirá mayores cantidades de las composiciones de inhibidor.

Preferiblemente, la cantidad total de las composiciones de inhibidor añadidas al monómero de vinilo variará de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 10.000 partes por millón de partes de monómero. Más preferiblemente, las composiciones de inhibidor se añaden a un intervalo de aproximadamente 1 parte a aproximadamente 100 partes por millón de partes de monómero.

La proporción en peso de compuesto de amina alifática a compuesto de radical nitroxilo en la composición inhibidora generalmente puede variar de aproximadamente 1:9 a aproximadamente 9:1.

ES 2 305 252 T3

Por consiguiente, es posible producir un tratamiento de inhibición de la polimerización de monómero de vinilo más eficaz que el que puede obtenerse usando un ingrediente solo cuando se mide a niveles de tratamiento comparables. Esta actividad potenciada permitirá disminuir la concentración de cada uno de estos ingredientes y puede reducirse la cantidad total de inhibidor de polimerización, particularmente a mayores temperaturas de procesado.

Las composiciones de inhibidor de la presente invención pueden añadirse a los monómeros de vinilo como una dispersión o como una solución usando un vehículo líquido o disolvente adecuado. Puede emplearse cualquier disolvente que sea compatible con los ingredientes individuales y con el monómero. Las composiciones pueden introducirse por cualquier procedimiento convencional en cualquier punto en el sistema de procesado.

Las composiciones de inhibidor pueden añadirse a los monómeros de vinilo por cualquier procedimiento convencional, como componentes individuales o como una combinación de componentes. Se prefiere que los ingredientes se añadan al monómero como un solo tratamiento.

Esta invención se describirá adicionalmente con referencia a numerosos ejemplos específicos que deben considerarse únicamente como ilustrativos y no como restrictivos del alcance de la invención.

Ejemplo 1

Isopreno no inhibido al 20% en heptano se dosificó con diferentes tratamientos y se puso en un recipiente a presión. Esta mezcla se purgó después una vez con nitrógeno antes de ponerla a 0,69 MP (100 psi) de nitrógeno. El recipiente a presión se puso después en un baño de agua a 100°C durante 4 horas permitiendo la polimerización de la diolefina. Después, la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente. La muestra se evaporó y se obtuvo el peso de las gomas/polímero restante.

Los resultados de este ensayo para diversas proporciones de la combinación de DETA (dietilentriamina) y OH-TEMPO se presentan en la Tabla I y la Figura 1.

TABLA I

Nº	% OH-TEMPO	% DETA	Total (ppm)	Gomas (mg/100 ml)
1	100	0,0	0,75	2
2	75	25	0,75	3
3	67	34	0,75	1
4	50	50	0,75	26
5	34	66	0,75	36
6	25	75	0,75	68
7	0,0	100	0,75	94

Estos resultados demuestran que la combinación de DETA y OH-TEMPO es sinérgica e inesperadamente más eficaz que lo que se había predicho mediante una combinación lineal de los componentes individuales particulares.

Ejemplo 2

La eficacia de los diferentes tratamientos para controlar la polimerización de monómero en presencia de oxígeno se ensayó usando en ensayo de estabilidad de oxidación, conocido también como ensayo del periodo de inducción (ASTM D 525). Isopreno no inhibido al 20% en heptano se dosificó con diferentes tratamientos y se puso en un recipiente a presión. Esta mezcla se puso después a 0,69 MP (100 psi) de oxígeno. El recipiente a presión se puso después en un baño de agua a 100°C durante 4 horas permitiendo la polimerización de la diolefina. La presión de oxígeno en el recipiente se controló y se registró el periodo de inducción respecto a la pérdida de presión de oxígeno. Los resultados se representan en las Tablas 2, 3 y 4 y en las Figuras 2 y 3.

TABLA II

Nº	OH-TEMPO (ppm)	DETA (ppm)	Total (ppm)	Inducción (min.)
1	0,0	0,00	0,0	30
2	0,0	4	4	30
3	0,0	40	4	30
4	0,0	400	400	34
5	4	70	74	195
6	4	400	404	330
7	4	0,0	4	125

La Tabla III presenta los resultados de ensayar una combinación de OH-TEMPO con EDA (etilendiamina) en las mismas condiciones y a concentraciones y proporciones comparables.

TABLA III

Nº	OH-TEMPO (ppm)	EDA (ppm)	Total (ppm)	Inducción (min.)
1	0,0	0,00	0,0	30
2	0,0	100	100	30
3	0,0	400	400	30
4	4	50	54	177
5	4	100	104	200
6	4	400	404	307
7	4	0,0	4	125

Los datos para la combinación de OH-TEMPO y NH_4OH se presentan en la Tabla IV.

TABLA IV

Nº	OH-TEMPO (ppm)	NH_4OH (ppm)	Total (ppm)	Inducción (min.)
1	0,0	0,00	0,0	30
2	0,0	4	4	30
3	4	50	54	169
4	4	0,0	4	125

Los compuestos químicos que no son sinérgicos ni antagonistas reaccionarán independientemente entre sí. Los compuestos químicos que son sinérgicos cuando se mezclan darán un mejor comportamiento que el predicho por una combinación lineal de componentes individuales. Esta sinergia resultará evidente por una curvatura en la línea al representar la concentración de componentes frente al rendimiento. Se observa este efecto claramente con la combinación sinérgica de DETA con OH-TEMPO (Figura 1).

ES 2 305 252 T3

Los resultados de estos ensayos demuestran la actividad potenciada o sinergia entre aminos alifáticas y compuestos de radical nitroxilo para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo. Estos resultados demuestran también que la combinación de aminos alifáticas con compuestos de radical nitroxilo es sinérgica e inesperadamente más eficaz que lo que se había predicho mediante la combinación lineal de los componentes individuales para inhibir la polimerización.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo que comprende añadir a dichos hidrocarburos una cantidad inhibidora eficaz de una composición que comprende (A) una amina alifática y (B) un compuesto de radical nitroxilo, en el que dicha amina alifática se selecciona entre etilendiamina, dietilentriamina, butano-1,4-diamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, y ciclohexilaminas.

2. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho compuesto de radical nitroxilo se selecciona entre derivados de radicales dialquil nitroxilo, compuestos de 1-oxil-2,2,6,6-tetraalquilpiperidina tales como 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, acetato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 2-etilhexanoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, estearato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, benzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo, 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il 4-terc-butilbenzoato, succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), n-butilmalonato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), ftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), isoftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), tereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), hexahidrotereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida, N-1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-dodecilsuccinimida, 1-oxil-4-metoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 1-oxil-4-amino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina y 1-oxil-4-acetamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dichas condiciones de procesamiento son a temperaturas de aproximadamente 50°C a aproximadamente 150°C.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dichos monómeros de vinilo se seleccionan entre el grupo constituido por olefinas y diolefinas.

5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4 en el que dichas olefinas y dichas diolefinas contienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 carbonos.

6. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicha composición se añade a dicho hidrocarburo en una cantidad que varía de aproximadamente 1 a aproximadamente 10.000 partes por millón de partes de hidrocarburo.

7. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho monómero se está sometiendo a procesamiento.

8. El procedimiento de la reivindicación 1 en el que dicho compuesto de radical nitroxilo es 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol y dicha amina alifática se selecciona entre etilendiamina y dietilentriamina.

9. Una composición que comprende (A) una amina alifática y (B) un compuesto de radical nitroxilo, en el que dicha amina alifática se selecciona entre etilendiamina, dietilentriamina, butano-1,4-diamina, propilamina, butilamina, pentilamina, hexilamina, y ciclohexilaminas:

TRATAMIENTOS (0,75 ppm) CON DIFERENTES PROPORCIONES
DE OH-TEMPO Y DETA

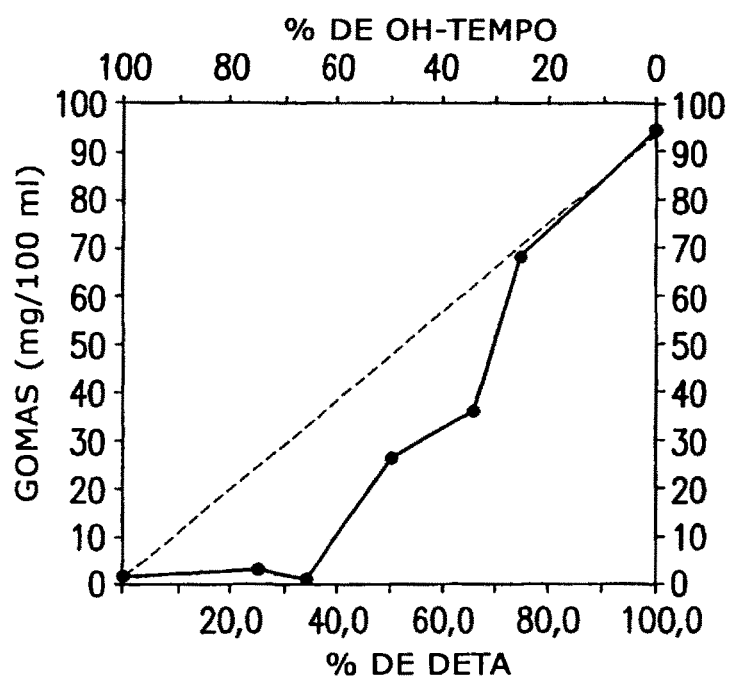


FIG.1

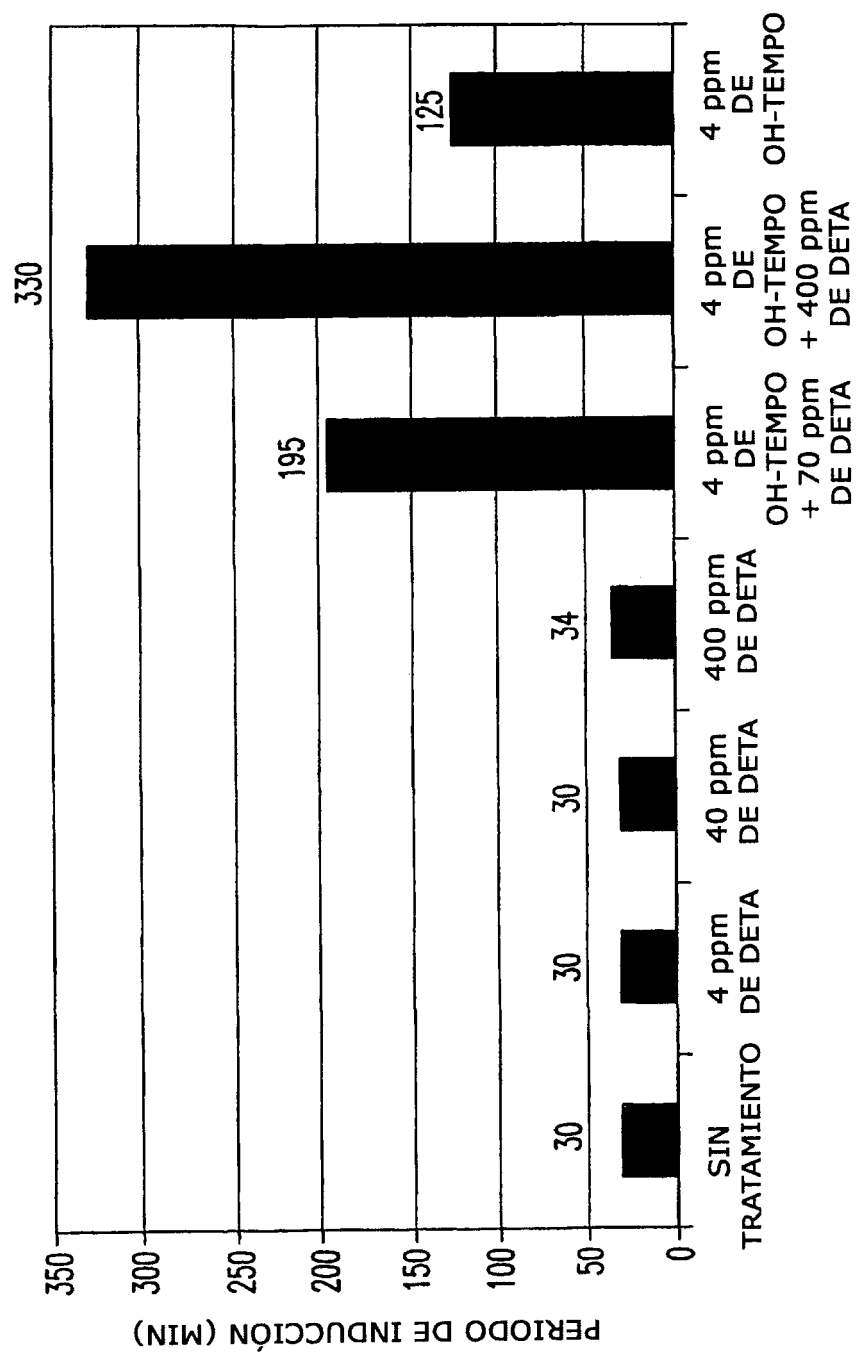


FIG.2

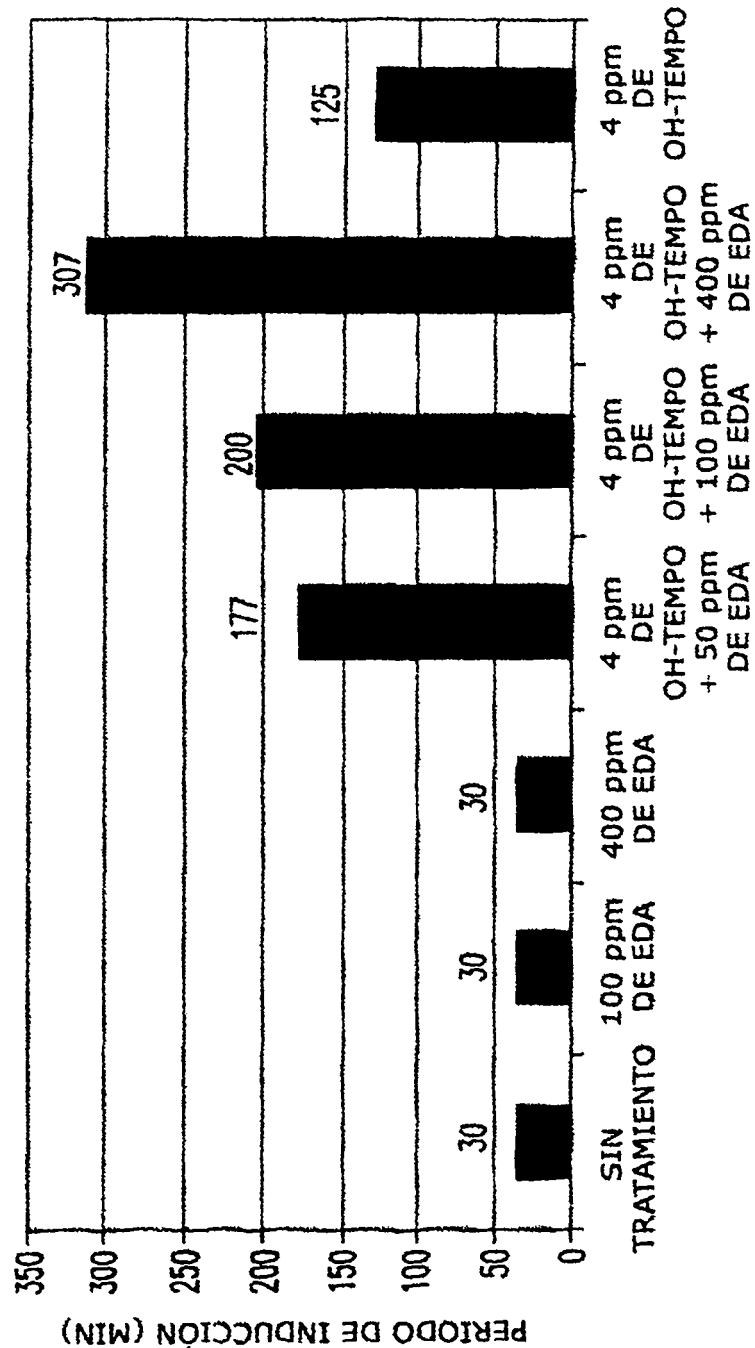


FIG.3