

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 1997 - 1622

(22) Přihlášeno: 27.05.1997

(30) Právo přednosti:

27.05.1996 JP 1996/131766

16.12.1996 JP 1996/352604

(40) Zveřejněno: 17.12.1997

(Věstník č. 12/1997)

(47) Uděleno: 22.04.2002

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: 12.06.2002

(Věstník č. 6/2002)

(13) Druh dokumentu: B6

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 F 2/42

C 07 C 51/42

C 07 C 51/50

C 07 C 57/04

C 07 C 67/62

C 07 C 69/54

(73) Majitel patentu:

MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION,
Tokyo-to, JP;

(72) Původce vynálezu:

Mine Norioki, Yokkaichi-shi, JP;
Segi Tooru, Yokkaichi-shi, JP;

(74) Zástupce:

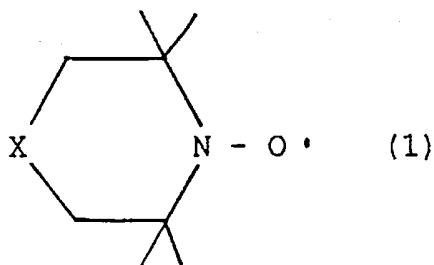
Korejzová Zdeňka JUDr., Spálená 29, Praha 1,
11000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob inhibice polymerace kyseliny
(meth)akrylové a jejich esterů**

(57) Anotace:

Způsob inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů použitím jako inhibitoru polymerace N-oxylové sloučeniny obecného vzorce 1: kde X znamená CH₂, CHOH, C=O, CHCOCH₃, nebo CHNHCOCH₃, v kombinaci s fosfinovou sloučeninou nebo sloučeninou kobaltu.



Způsob inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové a jejich esterů

Oblast techniky

5

Předložený vynález se týká způsobu inhibice polymerace kyseliny akrylové nebo methakrylové (kyseliny akrylové a methakrylové budou dále společně označovány jako „kyselina (meth)akrylová“) nebo jejich esterů. Ještě výhodněji se předložený vynález týká způsobu účinné inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů během jejich skladování nebo při jejich přípravě, např. v destilačním stupni.

10

Dosavadní stav techniky

Kyselina (meth)akrylová nebo její estery jsou široce používány jako suroviny pro organické polymerní materiály a různé organické materiály. S nedávným rozšířením možností, pro které lze kyselinu (meth)akrylovou nebo její estery použít, je požadována i jejich větší čistota. Kyselina (meth)akrylová a estery mají sklon k přirozené polymeraci světlem nebo teplem. Proto bylo navrženo používat různé inhibitory polymerace, aby se zabránilo této přirozené polymeraci kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů při jejich skladování nebo přípravě.

20

Například britský patent GB 1 127 127 uvádí, že N-oxyradikál, jako je terc.butylnitroxid nebo 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, pokud se použije jako stabilizátor kyseliny akrylové, vykazuje lepší polymeraci inhibující účinek, než běžně známý hydrochinon, fenothiazin a chlorid měďnatý.

25

Dále americký patent US 4 127 603 popisuje způsob inhibování polymerace kyseliny methakrylové, v níž se 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl nebo 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl ponechává v katalytické oxidační reakci methakroleinu při výrobě kyseliny methakrylové; a japonská zveřejněná patentová přihláška JP 46 496/1983 popisuje způsob inhibice polymerace esterů kyseliny (meth)akrylové použitím N-oxylových sloučenin, jako je 2,2,5,5-tetramethyl-3-oxopyrrolidin-1-oxyl nebo 2,2,6,6-tetramethyl-4-acetoxypiperidin-1-oxyl.

30

Dále, v evropské patentové přihlášce EP 620 206 se popisuje použití 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-12-oxylu, hydrochinonu a fenothiazinu v kombinaci s inhibicí polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů; a americký patent US 5 504 243 uvádí polymeraci inhibující účinek, kterého lze dosáhnout, když se N-oxylová sloučenina jako je 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl použije v kombinaci s jinými sloučeninami, jako jsou sloučeniny soli manganu, sloučeniny soli mědi, sloučeniny 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu nebo nitroso- sloučeniny. Dále, britská patentová přihláška GB 2 285 983 popisuje použití fenothiazinu, hydrochinonu nebo podobných, v kombinaci s dithiokarbamátem měďnatým, a kovovým kobaltem, oxidem kobaltnatým, acetátem kobaltu nebo podobně, jako inhibitoru polymerace kyseliny akrylové v průběhu její destilace.

40

45

Avšak výše popsané běžné postupy inhibice polymerace kyseliny (methakrylové) jsou problematické v tom, že polymerace není vždy úplně inhibována vzhledem k podmínkám, při nichž se tyto postupy používají, v podstatě za vysokých teplot během destilace kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů.

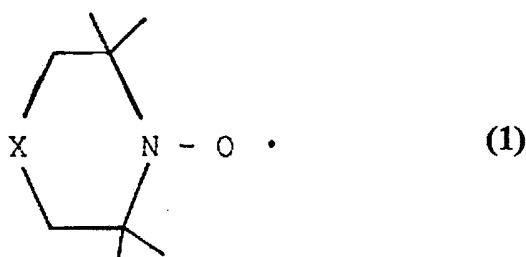
50

Podstata vynálezu

Předmětem předloženého vynálezu je překonat potíže z dosavadního stavu techniky a poskytnout způsob inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, který účinně inhibuje polymeraci dokonce za podmínek vysokých teplot při destilaci kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, a takto umožňuje dlouhodobě stabilní provádění zařízení.

Nyní bylo uvedenými vynálezci zjištěno, že předloženého předmětu může být dosaženo použitím, jako inhibitoru polymerace, N-oxylových sloučenin v kombinaci s konkrétní sloučeninou.

Předložený vynález tedy popisuje způsob inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, jehož zlepšení zahrnuje použití jako polymeračního inhibitoru N-oxylové sloučeniny znázorněné obecným vzorcem 1:



kde X znamená CH_2 , CHOH , C=O , CHCOCH_3 nebo CHNHCOCH_3 , v kombinaci s fosfinovou sloučeninou nebo sloučeninou kobaltu.

Postup podle předloženého vynálezu, vzhledem k použití specifického polymeračního inhibitoru, který má významně vyšší inhibiční účinek na polymeraci než běžné polymerační inhibitory, může účinně zabránit polymeraci kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, dokonce za vysokoteplotní destilace při jejich přípravě, a během jejich skladování.

25 Podrobný popis vynálezu

Předměty inhibice polymerace, na něž je předložený vynález veden, jsou kyselina (meth)akrylová a její estery. Příklady esterů kyseliny (meth)akrylové zahrnují alkylestery, jako je methyl, ethyl, propyl, butyl a 2-ethylhexylestery kyseliny (meth)akrylové. Rovněž lze použít substituované alkylestery kyseliny (meth)akrylové, jako 2-hydroxyethyl a 2-hydroxypropylestery kyseliny (meth)akrylové.

Jednou složkou inhibitoru polymerace pro použití při postupu podle předloženého vynálezu je sloučenina N-oxylu definovaná výše uvedeným obecným vzorcem 1. Výhodné příklady těchto sloučenin zahrnují

2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl
2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a
2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidin-1-oxyl.

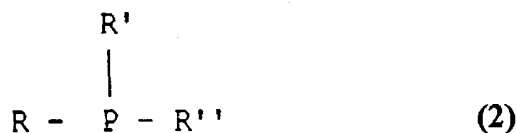
Tyto sloučeniny lze použít jednotlivě; nebo nejméně dvě z těchto sloučenin lze použít v kombinaci.

Množství použité N-oxylové sloučeniny se mění v závislosti na typu použité N-oxylové sloučeniny, typu kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, které budou zpracovány, nebo podmínkách, za nichž se N-oxylová sloučenina použije, např. na teplotě. Obecně je však vybráno

z rozmezí od 5 do 1000 ppm (1 ppm značí miliontou část, $1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$), výhodně z rozmezí 50 až 500 ppm hmotnosti kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, které se mají zpracovat.

5 Další složkou inhibitoru polymerace pro použití podle předloženého vynálezu je buď fosfinová sloučenina, nebo sloučenina kobaltu.

Sloučenina znázorněná obecným vzorcem 2:



10 kde R, R' a R'' každý nezávisle znamená alkylskupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo arylskupinu se 6 až 10 atomy uhlíku, lze použít jako fosfin.

Konkrétní příklady fosfinových sloučenin zahrnují trimethylfosfin, triethylfosfin, tri-n-propylfosfin, tri-i-propylfosfin, tri-n-butylfosfin, tri-i-butylfosfin, trifenylfosfin, dimethyldifenylfosfin a methyldifenylfosfin. Z těchto jsou nejvýhodnější trifenylfosfin a tri-n-butylfosfin.

15 Tyto fosfinové sloučeniny lze použít buď jednotlivě, nebo v kombinaci.

20 Použité množství fosfinové sloučeniny je obvykle zvoleno od 10 do 5000 ppm, výhodně od 50 do 1000 ppm hmotnosti kyseliny (meth)akrylové nebo esteru kyseliny (meth)akrylové, která má být zpracována.

25 Jako sloučeninu kobaltu lze použít sůl anorganické kyseliny kobaltu, jako uhličitán kobaltnatý, dusičnan kobaltnatý nebo síran kobaltnatý, nebo soli kobaltu alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin, jako je acetát kobaltu, propionát kobaltu, dekanóat kobaltu, tereftalát kobaltu nebo (meth)akrylát kobaltu, halogenidy kobaltu, jako chlorid kobaltnatý nebo bromid kobaltnatý, nebo hydroxid kobaltnatý. Výhodnými sloučeninami kobaltu jsou karboxyláty kobaltu, zejména acetát kobaltu a propionát kobaltu. Výše uvedené sloučeniny kobaltu mohou být použity buď samostatně, nebo v kombinaci.

30 Množství kobaltové sloučeniny, které se použije, závisí na typu použité sloučeniny kobaltu, typu kyseliny (meth)akrylové nebo jejího esteru, který se má zpracovat, nebo na podmínkách, při nichž se sloučenina kobaltu použije. Obvykle je obsah vybrán z rozmezí od 10 do 5000 ppm, výhodně rozmezí od 50 do 1000 ppm hmotnosti kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, která se zpracovává.

35 Jako inhibitory polymerace pro použití podle předloženého vynálezu je výhodné použít jako dříve uvedené N-oxylové sloučeniny 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl nebo 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl, a jako sloučeniny kobaltu acetát kobaltu nebo uhličitán kobaltnatý. Vzhledem k polymeraci inhibujícímu účinku je zejména upřednostňována kombinace 40 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu a acetát kobaltu.

45 Spolu s výše popsány polymeračními inhibitory lze také použít běžné inhibitory polymerace, pokud nezhoršují zmiňovaný polymeračně-inhibiční účinek. Konkrétně se může stát, že použití polymeračního inhibitoru podle předloženého vynálezu spolu s hydrochinonem, methoxychinonem, difenylaminem, fenylendiaminem a podobnými, může snížit množství N-oxylové sloučeniny, které se má použít.

Nicméně fenothiazin, acetát mědi, dialkyldithiokarbamat mědi, 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin a podobné jsou neslučitelné zejména s N-oxylovou sloučeninou, a pokud se jedna

z těchto sloučenin použije spolu s inhibitory polymerace podle předloženého vynálezu, má polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů tendenci ke zrychlení.

5 Inhibitory polymerace pro použití v postupu podle předloženého vynálezu lze použít v jakékoliv formě, a mohou být přidány ve stejné formě jako v případě běžných polymeračních inhibitorů. Každá složka polymeračního inhibitoru může totiž být přidána přímo v pevné formě nebo v práškové formě, nebo může být přidána jako roztok v organickém rozpouštědle.

10 Navíc ve způsobu přidání inhibitoru polymerace není žádné zvláštní omezení: inhibitor polymerace může být přidán samostatně, nebo mohou být přidány současně, například ve formě jejich roztoku.

15 Postup podle předloženého vynálezu může být pro inhibici polymerace kyseliny (meth)akrylové a jejich esterů aplikován v kterémkoliv místě. I když je postup možno použít při skladování nebo transportu kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů, mnohem účinnější je použití při postupu separace/purifikace kyseliny (meth)akrylové a jejich esterů, prováděném pomocí destilace při vysokých teplotách. Konkrétně může být polymerace, například kyseliny akrylové, inhibována tím, že se umožní, aby byl inhibitor polymerace podle vynálezu správně přítomen v zařízení pro použití v každém z takových destilačních/separačních postupů, jako je azeotropní separace 20 vodného roztoku surové kyseliny akrylové, získaného z plynné fáze katalytické oxidační reakce propylenu, separace kyseliny akrylové od nízkovroucích složek, a rektifikace kyseliny akrylové. Například je možné inhibovat polymeraci zavedením polymeračního inhibitoru, který se přidá do přívodu nebo refluxu, do zařízení pro použití v každém postupu; nebo může být polymerační inhibitor veden z hlavy destilační kolony pro inhibování polymerace v plynné fázi.

25 Při zpracování postupem podle předloženého vynálezu lze dosáhnout odpovídajícího polymeračně-inhibujícího účinku buď za přítomnosti, nebo za absence molekulárního kyslíku. V tomto spojení je obvyklé, že se při běžných postupech používá molekulární kyslík spolu s inhibitorem polymerace, aby se zvýšil účinek inhibující polymeraci. Naproti tomu, postupem 30 podle předloženého vynálezu se lze, díky použitých specifických polymeračních inhibitorů, které mají dostatečně velký inhibiční účinek na polymeraci, vyhnout nutnosti použít molekulární kyslík. Proto se postupem podle předloženého vynálezu umožňuje snazší polymerovatelnost kyseliny (meth)akrylové nebo jejich esterů v atmosférách různých plynů, od vzduchu po atmosféru bez kyslíku, jako je atmosféra dusíku.

35 Následující příklady provedení dále ilustrují předložený vynález, ale nikterak jej neomezuji.

Příklad 1

40 Azeotropní separace vodného roztoku kyseliny akrylové se prováděla použitím plněné kolony, v níž byla na dně kolony použita 500 ml skleněná baňka, vrchol kolony byl vybaven trubicí pro destilát, a střední část kolony byla vybavena přívodní trubicí, následujícím způsobem: byl připraven model produktu, který je připravitelný ponecháním vody, aby absorbovala surovou 45 kyselinu akrylovou získanou katalytickou oxidační reakcí propylenu v plynné fázi, a ten byl použit jako přívodní surovina. Přívod měl následující složení: kyselina akrylová 51,5 % hmotn., kyselina octová 2,6 % hmotn., a voda 46,0 % hmotn. Do této vstupní suroviny se přidaly, jako polymerační inhibitory, 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl a trifenyfosfin v množstvích 150 ppm, resp. 300 ppm hmotnosti kyseliny akrylové. Kapalný přívod byl veden do destilační 50 kolony rychlostí 270 ml/h. Destilace se prováděla cirkulací toluenu, unašeče, jako refluxu. Provozní podmínky byly následující: teplota u dna kolony byla 90 °C, a teplota a tlak v hlavě kolony byly 50 °C a $2,4 \cdot 10^4$ Pa. Vzduch byl přiváděn do kolony přes kapiláru ze dna kolony rychlostí 300 N–ml/h (0,15 % obj.). Bylo zjištěno, že kapalina odebíraná ze dna kolony poté, co systém dosáhl ustáleného stavu, má následující složení: kyselina akrylová 89,7 % hmotn.,

kyselina octová 3,7 % hmotn., voda 0,3 % hmotn., a toluen 6,3 % hmotn. Během provozní doby 8 hodin nevznikl v koloně žádný polymer.

5 Příklad 2

Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a trifenyfosfin v množstvích 200 ppm resp. 300 ppm. Výsledkem je, že nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer vyjma toho, že polymeru
10 podobný materiál se nepatrně vytvořil v baňce na dně kolony.

Příklad 3

15 Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly použity 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, trifenyfosfin a hydrochinon v množství 100 ppm, 300 ppm. resp. 800 ppm. Výsledkem je, že nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer.

20 Příklad 4

Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly použity 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl a acetát kobaltnatý v množstvích 150 ppm a 100 ppm hmotnosti kyseliny akrylové. Výsledkem je, že v koloně nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer.
25

Příklad 5

Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly použity
30 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a octan kobaltnatý v množstvích 200 ppm resp. 100 ppm. Výsledkem je, že nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer vyjma toho, že polymeru podobný materiál se nepatrně vytvořil v baňce na dně kolony.

35 Příklad 6

Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly použity 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl a uhličitan kobaltnatý v množstvích 150 ppm resp. 300 ppm. Výsledkem je, že nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer.
40

Příklad 7

Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly použity
45 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl, acetát kobaltnatý a hydrochinon v množstvích 100 ppm, 300 ppm a 800 ppm, resp. Výsledkem je, že nebyl zjištěn žádný vyrobený polymer.

Příklad 8

50 Opakoval se postup jako v příkladu 4, s tím rozdílem, že namísto vzduchu se přiváděl ode dna kolony dusík.

Srovnávací příklad 1

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitor polymerace byl použit pouze 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl v množství 150 ppm. Výsledkem je, že v oblasti od náplně k zúžení baňky bylo nalezeno malé množství polymeru.

Srovnávací příklad 2

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitor polymerace byl použit pouze trifenylofosfin v množství 300 ppm. Výsledkem je nalezení značného množství polymeru v oblasti od náplně k zúžení baňky.

Srovnávací příklad 3

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl a fenothiazin v množstvích 150 ppm, resp. 300 ppm. Výsledkem je že po 3 hodinách od zahájení operace se kolona zanesla vyrobeným polymerem, a proto nebylo možné v operaci pokračovat.

Srovnávací příklad 4

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a fenothiazin v množstvích 150 ppm, resp. 300 ppm. Výsledkem je, že v oblasti od náplně k zúžení baňky bylo nalezeno velké množství polymeru.

Srovnávací příklad 5

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a 2,2,6,6-tetramethylpiperidin v množstvích 150 ppm resp. 300 ppm. Výsledkem je, že 1 hodinu od zahájení operace bylo v koloně vyrobeno velké množství nadouvaného polymeru, což činilo nemožným pokračovat v operaci.

Srovnávací příklad 6

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány fenothiazin a hydrochinon v množstvích 300 ppm resp. 800 ppm. Výsledkem je, že bylo nalezeno značné množství polymeru v oblasti od náplně k zúžení baňky.

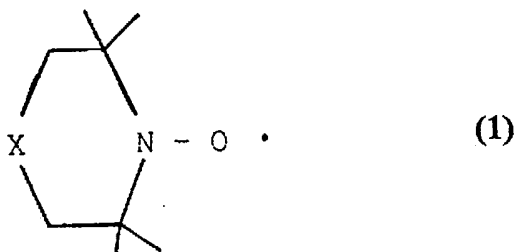
Srovnávací příklad 7

- Opakoval se postup jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že jako inhibitory polymerace byly přidány 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxyl a octan měďnatý v množstvích 150 ppm resp. 300 ppm. Výsledkem je, že bylo nalezeno značné množství polymeru v oblasti od náplně k zúžení baňky.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

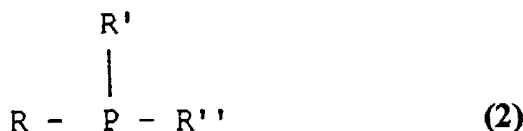
1. Způsob inhibice polymerace kyseliny (meth)akrylové nebo jejích esterů, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že zlepšení zahrnuje použití jako inhibitoru polymerace N-oxylové sloučeniny obecného vzorce 1:



10 kde X znamená CH_2 , CHOH , C=O , CHCOCH_3 nebo CHNHCOCH_3 , v kombinaci s fosfinovou sloučeninou nebo sloučeninou kobaltu.

2. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že N-oxylovou sloučeninou je
 15 nejméně jedna sloučenina vybraná ze skupiny stávající z 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu, 2,2,6,6-tetramethyl-4-hydroxypiperidin-1-oxylu a 2,2,6,6-tetramethyl-4-oxopiperidin-1-oxylu.

3. Způsob podle nároků 1 nebo 2, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že fosfinová sloučenina je znázorněna obecným vzorcem 2:



20

kde R, R' a R'' každý nezávisle znamená alkylskupinu s 1 až 10 atomy uhlíku, nebo arylskupinu se 6 až 10 atomy uhlíku.

25 4. Způsob podle nároku 3, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že fosfinovou sloučeninou je trifenylfosfin.

5. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že sloučeninou kobaltu je nejméně jedna sloučenina vybraná ze skupiny sestávající z uhličitanu kobaltnatého, solí kobaltu alifatických nebo aromatických karboxylových kyselin a hydroxidu kobaltnatého.

30

6. Způsob podle nároku 5, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že sloučeninou kobaltu je sůl kobaltu alifatické karboxylové kyseliny.

35 7. Způsob podle některého z předchozích nároků, **v y z n a č u j í c í se t í m**, že se roztok obsahující kyselinu (meth)akrylovou nebo její estery podrobí destilaci za přítomnosti uvedeného inhibitoru polymerace.

8. Způsob podle nároku 7, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se umožní, aby byl molekulární kyslík také přítomen v destilačním systému jako inhibitor polymerace.

5

Konec dokumentu
