



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 1005420-0 B1



(22) Data do Depósito: 03/02/2010

(45) Data de Concessão: 11/05/2021

(54) Título: MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS

(51) Int.Cl.: C07C 7/20; C09K 15/08; C08F 2/00.

(30) Prioridade Unionista: 05/02/2009 US 12/366,154.

(73) Titular(es): NALCO COMPANY.

(72) Inventor(es): VINCENT E. LEWIS.

(86) Pedido PCT: PCT US2010022977 de 03/02/2010

(87) Publicação PCT: WO 2010/091040 de 12/08/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 05/08/2011

(57) Resumo: INIBIÇÃO POLIMÉRICA DE MONÔMEROS AROMÁTICOS DE VINILA UTILIZANDO UMA COMBINAÇÃO DE METIDA DE QUINONA/HIDROXILAMA DE ALQUILA, a invenção fornece uma composição de matéria e um método para sua utilização na prevenção de reações de polimerização indesejadas; a composição compreende um inibidor e um retardador; o inibidor é altamente eficaz; o retardador é confiável em situações extremas e de emergência; c) inibidor pode ser uma hidroxilamina de alquila. O retardador pode ser uma 7-ciano-metida de quinona; a combinação do inibidor e retardador demonstrou ser muito mais eficiente do que o esperado.

**“MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO
PREMATURA DE MONÔMEROS”.**

[0001] Esta invenção se refere a composições de matéria e métodos para utilizá-las para inibir a polimerização de monômeros aromáticos de vinila. Muitos desses monômeros polimerizam de forma indesejável em vários estágios de sua fabricação, processamento, manipulação, armazenagem e uso. Essas reações de polimerização indesejadas resultam em perda de eficiência de produção, porque consomem importantes reagentes e porque necessitam de etapas de purificação adicionais para remover os polímeros indesejados. As reações de polimerização indesejadas de monômeros aromáticos de vinila são especialmente problemáticas e formam polímero indesejado durante o processo de purificação.

[0002] Duas categorias de compostos foram desenvolvidas para evitar reações de polimerização indesejadas, inibidores e retardadores. Os inibidores evitam a ocorrência de reações de polimerização. Os inibidores, contudo, são consumidos rapidamente. Em casos de emergência, quando, por motivo mecânico ou outra razão, mais inibidor não pode ser adicionado, o inibidor anteriormente adicionado será rapidamente consumido e, então, as reações de polimerização indesejadas repetir-se-ão rapidamente. Os retardadores diminuem a velocidade das reações de polimerização, mas não são tão eficientes quanto os inibidores. Os retardadores, contudo, geralmente não são consumidos tão rapidamente; portanto, são mais confiáveis em casos de emergência.

[0003] Em princípio, apenas retardadores, tais como enxofre e dinitrofenóis (DNP) (incluindo 2,6-

dinitrofenol, 2,4-dinitrocresol e 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (DNBP)) foram utilizados para evitar reações de polimerização indesejadas. Posteriormente, foram utilizadas duas classes de inibidores, hidroxilamina de dialquilas (incluindo hidroxipropil-hidroxilamina (HPHA)) e nitróxidos (os assim chamados radicais livres estáveis). Por questões de segurança, no caso de defeito em uma fábrica, os inibidores não podem ser utilizados sozinhos e, portanto, muitas vezes são combinados com retardadores.

[0004] Os retardadores DNP, contudo, são altamente tóxicos e existe grande necessidade de sua substituição. Uma classe de compostos que se esperava poder ser um retardador e ocupar o lugar do DNP são as metidas de quinona. As metidas de quinona diminuem a velocidade da formação de polímeros em condições estáticas e não precisam ser realimentadas com frequência. Contudo, as metidas de quinona devem ser utilizadas em dosagens bastante altas, portanto, não são muito econômicas para serem utilizadas por si mesmas. Exemplos de compostos de metida de quinona estão na Patente Norte-Americana Número 4.003.800. Esses compostos, no entanto, não são estáveis o suficiente para uso sustentado em estabelecimentos industriais. Outras aplicações das metidas de quinona são encontradas nas Patentes Norte-Americanas Números 5.583.247 e 7.045.647.

[0005] Exemplos anteriores de combinações de inibidor-retardador que não utilizam DNP são encontrados nas Patentes Norte-Americanas Números 5.446.220 e 6.024.894. Essas combinações foram consideradas mais eficientes que o DNP isoladamente. No entanto, elas foram consideradas menos eficientes do que as combinações anteriores de DNP-nitróxido

ou DNP-hidroxilamina de dialquilas. Assim, ainda há necessidade de uma combinação atóxica de inibidor-retardador para uso na prevenção da polimerização prematura de estireno e outros monômeros aromáticos de vinila.

[0006] A técnica descrita nesta seção não se destina a constituir uma admissão de que qualquer patente, publicação ou outras informações aqui referidas estabelecem a "técnica anterior" com relação a esta invenção, a menos que especificamente designado como tal. Além disso, essa seção não deve ser interpretada de modo a indicar que foi realizada uma pesquisa ou que não existem outras informações pertinentes, conforme definido no C.F.R. 37 § 1.56(a). Todas e quaisquer patentes, pedidos de patentes e outras referências citadas por este pedido são incorporadas por referência e em sua totalidade neste documento.

[0007] Pelo menos uma aplicação da invenção se refere a um método para inibir a polimerização prematura dos monômeros aromáticos de vinila adicionando aos monômeros uma quantidade eficaz de uma composição, compreendendo, pelo menos, um inibidor e, pelo menos, um retardador. O retardador é uma metida de quinona substituta.

[0008] Pelo menos uma aplicação da invenção se refere a um método no qual o retardador é selecionado da lista que consiste de: metida de 2,6-di-t-butil-7-ciano-quinona, metida de 2,6-di-t-butil-7-carboxi-quinona, metida de 2,6-di-t-butil-7-metóxicarbonil-quinona e qualquer combinação das mesmas. O inibidor pode ser alquil-hidroxilamina. O retardador pode ser atóxico. O inibidor pode ter uma dosagem entre 1 e 200ppm, com base no peso do monômero. O retardador pode ter uma dosagem entre 1 e 1200ppm, com base no peso do

monômero.

[0009] Pelo menos uma aplicação da invenção se refere a um método no qual o inibidor e retardador são adicionados separadamente ao monômero. A quantidade de inibidor na presença dos monômeros pode ser mantida relativamente constante, adicionando o inibidor em quantidades diferenciais ao longo do tempo. O inibidor pode ser adicionado de maneira intermitente ou contínua e pode ser continuamente disperso em todo o monômero. O inibidor pode ser selecionado da lista que consiste de alquil-hidroxilamina, tal como hidroxipropil-hidroxilamina, dietil-hidroxilamina e qualquer combinação das mesmas.

[0010] Em pelo menos uma aplicação, a polimerização prematura do estireno é evitada pelo acréscimo de uma combinação de inibidor-retardador.

[0011] Para os fins deste pedido, a definição de "tempo de indução" é o período de tempo no qual, em um sistema fechado ideal, uma composição de matéria impede completamente a formação de um polímero, em particular durante uma dada reação.

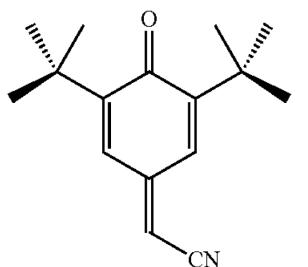
[0012] Para os fins deste pedido, a definição de "inibidor" é um composto de matéria que inibe a formação do polímero, em particular durante um tempo de indução, mas depois do tempo de indução ter transcorrido, a formação do polímero em particular ocorre substancialmente na mesma velocidade em que se formaria na ausência da composição de matéria.

[0013] Para os fins deste pedido, a definição de "retardador" é uma composição de matéria que não possui tempo de indução, mas, ao contrário, uma vez adicionada

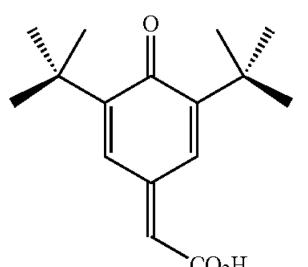
à reação dada, a composição de matéria reduz a velocidade na qual ocorre a formação do polímero, em particular em relação à velocidade na qual teria se formado na ausência da composição de matéria.

[0014] Em pelo menos uma aplicação, o inibidor da invenção é uma alquil-hidroxilamina selecionada da lista que consiste de hidroxipropil-hidroxilamina e dietil-hidroxilamina e o retardador da invenção é uma metida de quinona 7-substituída. A metida de quinona 7-substituída é selecionada da lista que consiste de 2,6-di-t-butil-7-ciano metida de quinona, uma metida de 2,6-di-t-butil-7-carboxi-quinona e uma metida de 2,6-di-t-butil-7-metóxicarbonil-quinona.

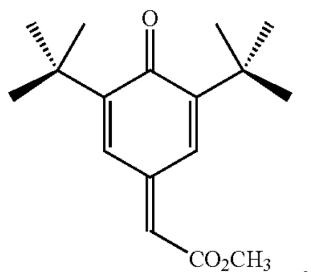
[0015] Para os fins deste pedido, a definição de "metida de 2,6-di-t-butil-7-ciano-quinona" é uma molécula de acordo com a fórmula:



[0016] Para os fins deste pedido, a definição de "metida de 2,6-di-t-butil-7-carboxi-quinona" é uma molécula de acordo com a fórmula:



[0017] Para os fins deste pedido, a definição de "metida de 2,6-di-t-butil-7-metóxicarbonil-quinona" é uma molécula de acordo com a fórmula:



[0018] Para temperaturas de até 120° C, a quantidade eficaz da combinação de composto de alquil-hidroxilamina é normalmente de cerca de 1 a 200 ppm, com base no peso do monômero. A quantidade eficaz da combinação de 7-ciano-metida de quinona é normalmente de cerca de 1 a 400 ppm, com base no peso do monômero. Quantidades fora dessa faixa podem ser apropriadas, dependendo das condições de uso. Para temperaturas mais elevadas, as dosagens eficazes serão maiores.

[0019] A combinação inibidor-retardador da presente invenção é adequada para uso em uma faixa ampla de temperaturas, mas as temperaturas utilizadas com os monômeros que são estabilizados pela invenção normalmente variam de cerca de 60 graus Celsius até cerca de 180 graus Celsius.

[0020] A combinação inibidor-retardador pode ser introduzida no monômero a ser protegido por qualquer método convencional. Pode ser adicionada como uma solução concentrada em solventes adequados logo acima do ponto de aplicação desejado de qualquer maneira adequada. Por exemplo, os componentes individuais do inibidor e do retardador podem ser injetados separadamente ou em combinação em um tanque contendo o monômero. Os componentes inibidores individuais também podem ser injetados separadamente, juntamente com o

fluxo de alimentação de entrada ou através de pontos de entrada separados, desde que haja uma distribuição eficiente da combinação inibidor-retardador. Considerando que os inibidores esgotam-se gradativamente, normalmente é vantajoso manter a quantidade apropriada da mistura de inibidor no tanque em quantidades diferenciais ao longo do tempo. A adição dos inibidores pode ser feita de forma geralmente constante ou intermitente, a fim de manter a concentração da mistura do inibidor acima do nível mínimo exigido.

[0021] O acima mencionado pode ser mais bem compreendido com referência aos seguintes exemplos, que são apresentados para fins de ilustração e não se destinam a limitar o escopo da invenção.

Exemplo 1

[0022] Em um primeiro exemplo, foi feita uma comparação entre uma amostra de uma combinação de retardador-inibidor da técnica anterior, compreendendo um inibidor HPHA, um retardador DNBP e uma amostra da combinação de retardador-inibidor da invenção, compreendendo um retardador constituído de metida de quinona 7-substituída e um inibidor HPHA. Os retardadores foram adicionados a cada amostra a uma dosagem de 350 ppm em relação ao peso do monômero e o inibidor foi adicionado a uma dosagem de 150 ppm em relação ao peso do monômero em um reator com tanque de agitação contínua. As duas amostras foram aquecidas a 120 graus Celsius e passaram por um período de residência de 1 hora. A amostra da técnica anterior resultou em 539 ppm de polímero indesejado, enquanto a combinação de retardador-inibidor da invenção apresentou somente 387,5 ppm de polímero indesejado. Isso demonstra que não só a combinação de retardador-inibidor da invenção é capaz

de equiparar o desempenho da combinação da técnica anterior sem toxicidade, como, na verdade, apresenta um desempenho inesperado imensamente superior.

Exemplo 2

[0023] Em um segundo exemplo, foi feita uma comparação entre uma amostra de retardador-inibidor da técnica anterior, compreendendo um inibidor HPHA, um retardador DNBP e uma amostra da combinação de retardador-inibidor da invenção, compreendendo um retardador de metida de quinona 7-substituída e um inibidor HPHA. Os retardadores foram adicionados a cada amostra a uma dosagem de 350 ppm em relação ao peso do monômero e o inibidor foi adicionado a uma dosagem de 22,5 ppm em relação ao peso do monômero em reator com tanque de agitação contínua.

[0024] As duas amostras foram aquecidas a 120 graus Celsius e passaram por um período de residência de 1 hora. A amostra da técnica anterior resultou em 573 ppm de polímero indesejado, enquanto a combinação de retardador-inibidor da invenção apresentou somente 62 ppm de polímero indesejado. Isso demonstra a combinação de retardador-inibidor da invenção é até capaz de evitar drasticamente a produção de polímero indesejado em condições de emergência, quando não pode ser acrescentado inibidor adicional.

[0025] Podem ser feitas alterações na composição, operação e disposição do método da invenção aqui descrito sem fugir do conceito e escopo da invenção definidos nas reivindicações. Embora esta invenção possa ser aplicada de muitas formas diferentes, aqui foram ilustradas e descritas aplicações específicas preferidas da invenção. A presente divulgação é uma exemplificação dos princípios da invenção e não se destina a limitar a invenção às aplicações ilustradas

em particular. Além disso, a invenção abrange qualquer combinação possível de algumas ou todas as várias aplicações aqui descritas. Todas as patentes, pedidos de patente e referências aqui mencionadas são incorporadas por referência em sua totalidade.

[0026] A descrição acima se destina a ser ilustrativa e não a esgotar o assunto. Esta descrição sugere muitas variações e alternativas para uma pessoa com conhecimentos comuns nesta técnica. Todas essas alterações e variações devem ser consideradas incluídas no escopo das reivindicações nas quais o termo "compreendendo" significa "incluindo, sem limitação". Aqueles que estiverem familiarizados com a técnica podem reconhecer outros equivalentes às aplicações específicas aqui descritas, cujos equivalentes também devem ser considerados cobertos pelas reivindicações.

[0027] Isso completa a descrição das aplicações preferidas e alternativas da invenção. Os especialistas na técnica podem reconhecer outros equivalentes às aplicações específicas aqui descritas, cujos equivalentes devem ser considerados cobertos pelas reivindicações aqui anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", adicionando aos referidos monômeros uma quantidade eficaz de uma composição compreendendo, pelo menos, um inibidor e, pelo menos, um retardador, caracterizado por o inibidor ser uma alquilhidroxilamina e pelo retardador ser uma metida de quinona 7-substituída selecionada da lista consistindo em: metida de 2,6-di-t-butil-7-ciano-quinona, metida de 2,6-di-t-butil-7-metóxicarbonil-quinona e qualquer combinação respectiva.

2. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os monômeros serem monômeros aromáticos de vinila.

3. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ter, ainda, um inibidor adicional selecionado da lista consistindo em hidroxipropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina e qualquer combinação respectiva.

4. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o retardador ser atóxico.

5. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o inibidor ter uma dosagem entre 1 a 200 ppm com base no peso do monômero.

6. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o retardador ter uma dosagem entre 1 e 1200 ppm com base no peso do monômero.

7. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o inibidor e o retardador serem adicionados separadamente ao monômero.

8. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a quantidade de inibidor na presença dos monômeros ser mantida a uma quantidade relativamente constante pela adição do inibidor em incrementos ao longo do tempo.

9. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os monômeros estarem em um estágio de processamento.

10. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o inibidor ser adicionado continuamente.

11. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o inibidor ser continuamente disperso por toda a solução.

12. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monômero estar a uma temperatura entre 60 e 180 graus Celsius.

13. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os monômeros estarem em um estágio de fabricação.

14. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 1,

caracterizado por ter, ainda, a etapa de adição de um butilcatecol terciário, o butilcatecol terciário funcionando como um inibidor durante o armazenamento e o transporte.

15. "MÉTODO PARA INIBIÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS", de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por compreender, ainda, as etapas de remoção do butilcatecol terciário e produção de poliestireno a partir dos monômeros.