



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

(11) BR 112017018283-1 B1



(22) Data do Depósito: 17/03/2016

(45) Data de Concessão: 12/07/2022

(54) Título: MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO INSATURADO

(51) Int.Cl.: C07D 211/94; C07D 401/12; C07D 401/14; C07C 7/20; C08F 2/40.

(30) Prioridade Unionista: 18/03/2015 US 62/134811.

(73) Titular(es): ECOLAB USA INC..

(72) Inventor(es): JONATHAN MASERE; ANDREW NEILSON; RUSSELL WATSON.

(86) Pedido PCT: PCT US2016022731 de 17/03/2016

(87) Publicação PCT: WO 2016/149433 de 22/09/2016

(85) Data do Início da Fase Nacional: 25/08/2017

(57) Resumo: COMPOSTO E OLIGÔMERO DE HIDROXILAMINA, E, MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO INSATURADO. A presente invenção se refere geralmente a compostos e métodos para inibir a polimerização de radical de compostos insaturados, particularmente monômeros vinílicos. Mais particularmente, a invenção se refere ao uso de hidroxil aminas estáveis para inibir a polimerização de compostos insaturados (por exemplo, monômeros vinílicos), em que a dita hidroxilamina estável é solúvel em solventes orgânicos, particularmente solventes de hidrocarbonetos que consistem em constituintes insaturados e, portanto, polimerizáveis.

“MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO DE UM COMPOSTO INSATURADO”

REFERÊNCIA CRUZADA A PEDIDO RELACIONADO

[001] Este pedido reivindica prioridade do Pedido de Patente nº de Série US 62/134.811, depositado em 18 de março de 2015, cuja revelação é incorporada no presente documento a título de referência na sua totalidade.

CAMPO DA INVENÇÃO

[002] A presente invenção refere-se geralmente a compostos e métodos para inibir a polimerização de radical de compostos insaturados, particularmente monômeros vinílicos. Mais particularmente, a invenção se refere ao uso de hidroxil aminas N,N-dissubstituídas lipofílicas para inibir a polimerização de compostos insaturados (por exemplo, monômeros vinílicos) solúveis em solventes orgânicos, particularmente solventes de hidrocarbonetos.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[003] Compostos insaturados, particularmente monômeros vinílicos, podem polimerizar indesejavelmente em vários estágios de sua fabricação, processamento, manipulação, armazenamento e uso. Monômeros vinílicos podem sofrer polimerização autoiniciada a temperaturas elevadas mesmo na ausência de promotores de polimerização. Assim, a polimerização térmica indesejada pode ser um problema durante a purificação de monômeros aromáticos vinílicos e durante paradas de processo repentinas. A polimerização indesejável resulta em perda de produto devido ao produto final de monômero valioso ser consumido na reação secundária indesejada. Mais ainda, a polimerização reduz a eficiência de produção uma vez que o polímero é depositado no equipamento de processo. Essa incrustação do equipamento de processo pode exigir uma parada para remover o polímero indesejado por métodos físicos.

[004] O radical livre estável, 4-hidroxi-2,2,6,6-*tetra-*

metilpiperidinóxi (HTEMPO), tem sido usado extensivamente para controlar a polimerização de radical livre de monômeros reativos durante a purificação, manipulação, transporte e armazenamento. No entanto, para melhorar sua eficácia como um inibidor, há duas alternativas. Primeiramente, a dose de HTEMPO pode ser aumentada. No entanto, conforme a concentração é aumentada, o HTEMPO dissolvido cristalizará, especialmente se a temperatura ambiente na qual a solução é usada ou armazenada cair. HTEMPO também pode cristalizar se a solvência dos meios de hidrocarboneto diminuir, por exemplo, uma solução que compreende solventes aromáticos terá uma solvência mais baixa quando entrar em contato com meios alifáticos. Devido à baixa solubilidade de HTEMPO em meios alifáticos, a introdução de um solvente à base de aromático de HTEMPO resultará na precipitação de HTEMPO, desse modo resultando na obstrução de canos e linhas de transferência.

[005] Em segundo lugar, a conversão de HTEMPO em sua hidroxilamina, HTEMPOL, é a outra alternativa para aumentar sua eficiência de inibição de polímero. Ao contrário do HTEMPO, que é solúvel em solventes de hidrocarboneto aromático, HTEMPOL é moderadamente solúvel em solventes de hidrocarboneto. Em aplicações que envolvem meios aquosos, a HTEMPOL solúvel em água pode ser usada com risco nominal de precipitação, ao passo que precipitará em meios de hidrocarboneto. Consequentemente, o uso de HTEMPOL como um inibidor é restrito a paralisar a polimerização prematura em meios aquosos.

[006] Na técnica anterior, hidroxilaminas solúveis em hidrocarboneto foram usadas como inibidores. Devido à presença de substituintes de hidrogênio dos átomos de carbono α relativos ao grupo funcional hidroxilamina, as ditas hidroxilaminas são, portanto, instáveis. A altas temperaturas operacionais associadas com a purificação e outros processos envolvendo monômeros vinílicos, essas hidroxilaminas não

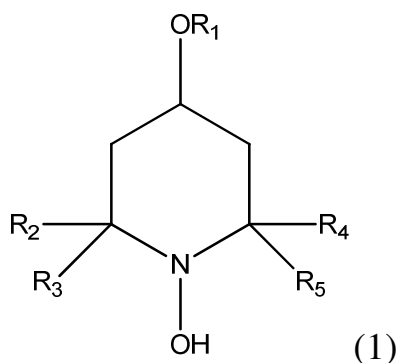
impedidas ou parcialmente impedidas decompõem para render subprodutos contaminantes, a saber; aldeídos e hidroxilaminas primárias. Como um exemplo, N,N-dietil-hidroxilamina decomporá em acetaldeído e etil-hidroxilamina.

[007] Mais particularmente, esta invenção trata da inibição de polimerização em unidades tipicamente associadas com monômeros vinílicos hidrofóbicos, tal como em torres de destilação em que inibidores de base aquosa não são muito eficazes ou as fracas solubilidades dos inibidores altamente polares resultam na precipitação ou recristalização dos ditos inibidores quando misturados com meios de hidrocarboneto. Em equipamento no qual uma fase de hidrocarboneto está em contato com uma fase aquosa, as hidroxilaminas hidrofílicas atualmente usadas preferencialmente particionam na fase aquosa, ao invés da fase de hidrocarboneto. Em contraste, as espécies vinílicas solúveis orgânicas que são responsáveis pela polimerização particionam na fase de hidrocarboneto. Devido a essa tendência de particionamento, as hidroxilaminas da técnica anterior não são inibidores de polimerização eficazes.

[008] Assim, existe uma necessidade de um sequestrante de radical livre estável solúvel em hidrocarboneto.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

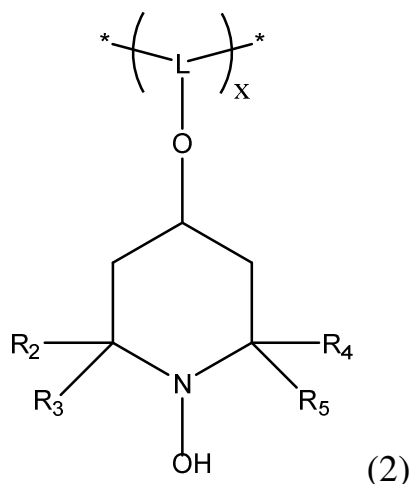
[009] Um aspecto da presente invenção é um composto de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 1:



em que R_1 é alquila, arila, alcarila, heterociclo ou $-C(O)R_6$; R_2 ,

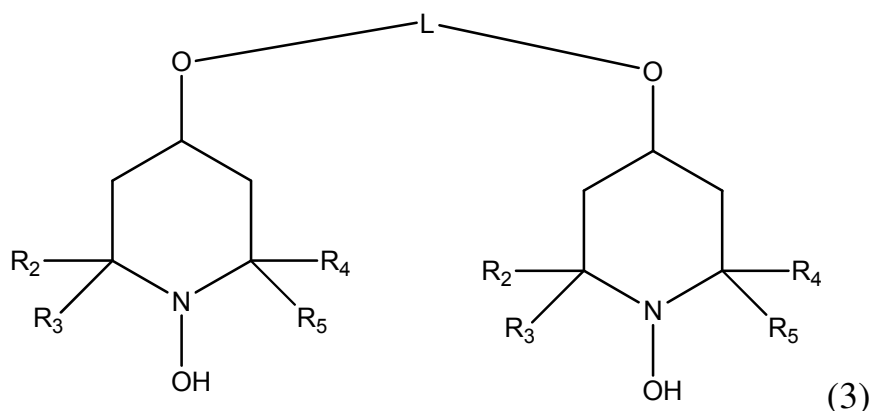
R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro; e R_6 é alquila, alquilarila, arila ou heteroarila.

[0010] Outro aspecto da invenção é um oligômero de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 2:



em que L é um ligante que compreende alquilenos, arilenos, alcarilenos, heterociclo ou diacila; R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro; e x é um número inteiro maior que 2.

[0011] Ainda outro aspecto da invenção é um composto dímero de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 3:



em que L é um ligante que compreende alquilenos, arilenos, alcarilenos, heterociclo ou diacila; e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro.

[0012] Ainda outro aspecto da invenção é um método para inibir polimerização de um composto insaturado que compreende uma ligação carbono-carbono insaturada que compreende colocar o composto insaturado em contato com o composto de hidroxilamina de Fórmula 1 ou o composto dímero de hidroxilamina de Fórmula 2.

[0013] Outros objetivos e características serão em parte evidentes e em parte assinalados adiante.

DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES PREFERIDAS

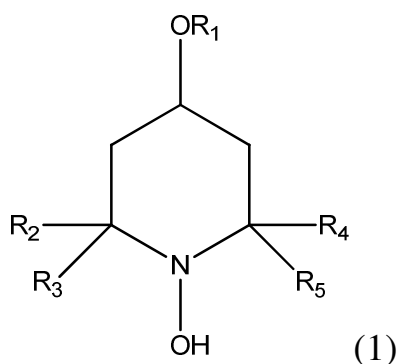
[0014] No lugar de hidroxilaminas que são insolúveis em meios de hidrocarboneto e que são instáveis a altas temperaturas de processo, hidroxilaminas solúveis em hidrocarboneto e estáveis são reveladas como sequestrantes mais eficientes de espécies de radical livre que causam polimerização indesejada em meios de hidrocarboneto. Hidroxilaminas alternativas que são preferencialmente solúveis em meios de hidrocarboneto e não propensas a decompor em contaminantes podem ser usadas ou como inibidores autônomos ou em combinação com outros compostos de inibição de polimerização. Esses compostos e essas combinações mostram eficácia de inibição de polímero altamente eficaz.

[0015] A presente invenção é dirigida a compostos de hidroxilamina, compostos oligoméricos de hidroxilamina e métodos de uso dos compostos de hidroxilamina e oligoméricos de hidroxilamina para inibir polimerização de um composto insaturado que compreende uma ligação carbono-carbono insaturada em correntes de hidrocarboneto. O composto insaturado está em contato com uma quantidade eficaz de um composto de hidroxilamina de Fórmula 1 ou um oligômero de hidroxilamina de Fórmula 2 ou um composto dímero de Fórmula 3. Hidrocarbonetos insaturados são reativos e propensos à polimerização indesejada em condições de processamento, transporte e armazenamento típicas. A polimerização indesejada dos compostos insaturados é dispendiosa devido à perda resultante do produto de monômero

desejado. Assim, métodos para inibir essa polimerização indesejada são benéficos para os ditos processos de hidrocarbonetos.

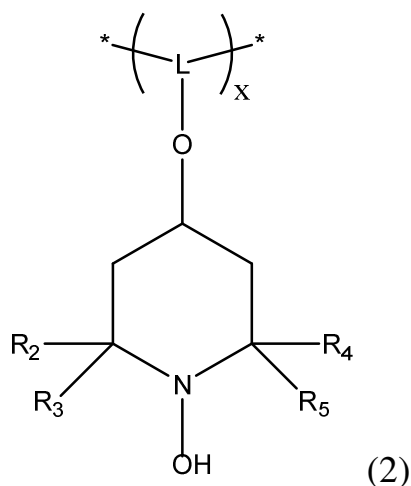
[0016] As hidroxilaminas de Fórmulas 1, 2 e 3 são estáveis à decomposição a temperaturas às quais são tipicamente expostas durante o processamento dos compostos insaturados, quando estão agindo como inibidores de polimerização. As hidroxilaminas de Fórmulas 1, 2 e 3 também são solúveis nos hidrocarbonetos nas concentrações eficazes para esse método. Isso significa que as mesmas não precipitam ou cristalizam no sistema.

[0017] Um aspecto da invenção é um composto de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 1:



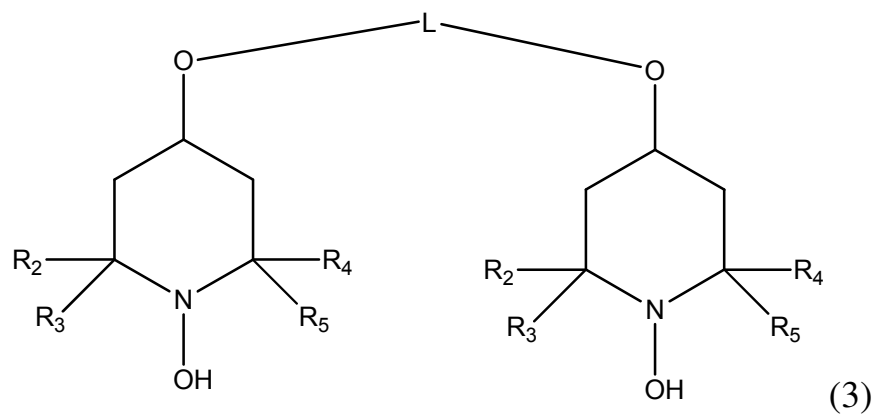
em que R_1 é alquila, arila, alcarila, heterociclo ou $-C(O)R_6$; R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro; e R_6 é alquila, alquilarila, arila ou heteroarila.

[0018] Outro aspecto da invenção é um oligômero de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 2:



em que L é um ligante que compreende um alquilenos, arileno, alcarileno, heterociclo ou diacila; e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro; R_6 é alquila, alquilarila, arila, heteroarila; e x é um número inteiro maior que 2.

[0019] Ainda outro aspecto da invenção é um composto dímero de hidroxilamina que tem a estrutura de Fórmula 3:



em que L é um ligante que compreende um alquilenos, arileno, alcarileno, heterociclo ou diacila; e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente selecionados do grupo que consiste em alquila, alquilarila, arila, heteroarila ou R_2 e R_3 ou R_4 e R_5 juntos podem formar um anel espiro.

[0020] Um aspecto adicional da invenção é um método para inibir polimerização de um composto insaturado que compreende uma ligação carbono-carbono insaturada que compreende colocar o composto insaturado em contato com o composto de hidroxilamina de Fórmula 1 ou o composto

dímero de hidroxilamina de Fórmula 2.

[0021] Para os compostos de Fórmulas 1 e 2 e seu uso nos métodos descritos no presente documento, R_1 pode ser grupo alquila ou alquilarila de cerca de 1 a cerca de 18 átomos de carbono.

[0022] Além disso, os compostos de Fórmulas 1 e 2 e os métodos descritos no presente documento, podem ter R_1 como propila, butila, pentila ou hexila. Preferencialmente, R_1 pode ser n-butila, sec-butila, isobutila ou terc-butila.

[0023] Além disso, os compostos de Fórmulas 1 e 2 podem ter R_1 como alcarila C_1 - C_{18} . Preferencialmente, R_1 é benzila.

[0024] Além disso, para os compostos de Fórmulas 1 e 2 e seu uso nos métodos descritos no presente documento, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 podem ser independentemente alquila C_1 - C_9 . Preferencialmente, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 podem ser independentemente alquila C_1 - C_3 .

[0025] Adicionalmente, para os compostos de Fórmulas 1 e 2, R_2 , R_3 , R_4 e R_5 podem ser independentemente haloalquila.

[0026] Os compostos de Fórmulas 1 e 2 podem ter R_1 como n-butila e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 como metila.

[0027] Alternativamente, os compostos de Fórmulas 1 e 2 podem ter R_1 como benzila e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 como metila.

[0028] Para o composto de Fórmula 1, R_6 pode ser alquila; preferencialmente, R_6 pode ser metila, etila, propila ou butila.

[0029] Para o polímero ou oligômero de Fórmula 2, x pode ser de 2 a 100; de 2 a 50; ou de 2 a 10.

[0030] Para o polímero ou oligômero de Fórmula 2, x é selecionado de modo que o polímero ou oligômero de Fórmula 2 não precipite ou cristalize em uma corrente de hidrocarboneto.

[0031] Para os métodos para inibir polimerização com o uso do composto de hidroxilamina de Fórmula 1 ou o composto dímero de

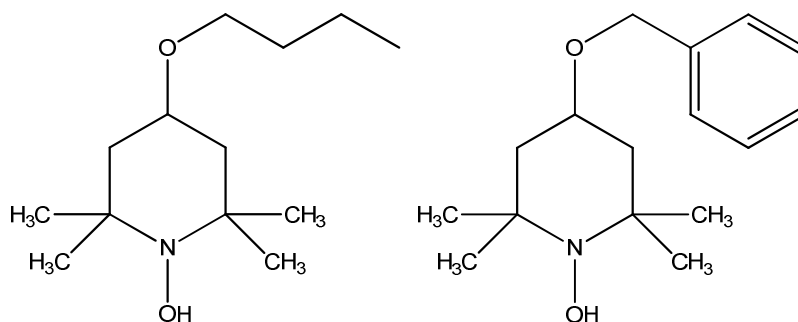
hidroxilamina de Fórmula 2, o composto insaturado pode ser um monômero de vinila.

[0032] Além disso, o composto insaturado pode ser etileno, propileno, acetileno, estireno, cloreto de vinila, álcool vinílico, acetato de vinila, acrilonitrila, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, ácido acrílico, (met)acroleína, butadieno, indeno, divinilbenzeno, isopreno, acetileno, vinil acetileno, ciclopentadieno ou uma combinação dos mesmos. De preferência, o composto insaturado pode compreender ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, estireno ou uma combinação dos mesmos.

[0033] O método de inibição de polimerização pode estabilizar e inibir a polimerização de um composto insaturado durante um processo de fabricação, um processo de purificação, transporte ou um processo de armazenamento.

[0034] O método de inibição de polimerização também pode estabilizar e inibir a polimerização de um composto insaturado em um processo de fracionamento primário, fracionamento de extremidades leves, fracionamento vinílico halogenado não aromático, compressão de gás de processo, extração de butadieno, desidrogenação de propano, estabilização de combustível diesel e gasolina, metátese de olefina, purificação de estireno, purificação de hidroxi-hidrocarboneto ou retarda a polimerização de resinas e composições que compreendem espécies etilenicamente insaturadas. Preferencialmente, o método de inibição de polimerização pode estabilizar e inibir a polimerização de um composto insaturado em uma extração de butadieno ou purificação de estireno.

[0035] Preferencialmente, para os compostos de hidroxilaminas de Fórmula 1, R_1 é n-butila ou benzila e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são metila. Esses compostos têm as estruturas:



[0036] Métodos para preparar compostos de Fórmulas 1 e 2 são bem conhecidos na técnica e serão evidentes para os versados na técnica. Como um exemplo ilustrativo, 4-alcoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinóis são preparados. Isso é obtido em um processo de duas etapas que começa com 4-hidroxi-TEMPO comercialmente disponível. Na primeira etapa, 4-OH-TEMPO é reagido com um agente de alquilação (por exemplo, n-butila brometo ou cloreto de benzila) na presença de base para gerar o derivado 4-alcoxi TEMPO correspondente. Na segunda etapa, o radical nitróxido é tratado com um agente de redução, (por exemplo, hidrato de hidrazina ou N,N-dietil-hidroxilamina) para gerar uma 4-alcoxi TEMPO hidroxilamina (4-alcoxi TEMPOH).

[0037] Outro aspecto da invenção é uma composição que compreende um composto de Fórmula 1 e um solvente. Solventes orgânicos adequados incluem pentano, heptano, hexano, benzeno, etilbenzeno, tolueno ou uma combinação dos mesmos. Os solventes não são restritos aos exemplos mencionados acima.

[0038] A composição pode compreender um ou mais inibidores de polimerização adicionais. Compostos que são adequados como inibidores de polimerização adicionais na composição da invenção incluem fenóis, fenóis alquilados, nitrofenóis, nitrosofenóis, quinonas, hidroquinonas, ésteres de quinona, metidas de quinona, aminas, hidroxilaminas e fenotiazinas.

[0039] As composições inibidoras de polimerização descritas no presente documento podem ser introduzidas no monômero a ser protegido por qualquer método convencional. As mesmas podem ser adicionadas como uma

solução concentrada em solventes adequados logo a montante do ponto de aplicação desejado por meios adequados. Além disso, esses compostos podem ser injetados separadamente no trem de destilação com a alimentação entrante ou através de pontos de entrada separados que proporcionam distribuição eficiente da composição inibidora. Uma vez que o inibidor é gradualmente esgotado durante a operação, geralmente é necessário manter a quantidade apropriada do inibidor no aparelho de destilação adicionando-se inibidor durante o curso do processo de destilação. Essa adição pode ser realizada tanto em uma base geralmente contínua como carregando-se intermitentemente inibidor no sistema de destilação se a concentração do inibidor tiver que ser mantida acima do nível exigido mínimo.

[0040] A quantidade eficaz de um composto de Fórmulas 1, 2 e 3 pode ser de cerca de 0,1 mmolal a 5 mmolal, de cerca de 0,1 mmolal a 4 mmolal, de cerca de 0,1 mmolal a 3 mmolal, de cerca de 0,1 mmolal a 2 mmolal, de cerca de 0,2 mmolal a 5 mmolal, de cerca de 0,2 mmolal a 4 mmolal, de cerca de 0,2 mmolal a 3 mmolal; preferencialmente, de cerca de 0,2 mmolal a cerca de 2 mmolal.

[0041] Os compostos de Fórmula 1 podem ser preparados adicionando-se 4-hidroxi-2,2,6,6-tetraalquilpiperidina-1-oxila a um solvente polar não prótico, tal como tetra-hidrofurano (THF). Então, à solução resultante, uma base foi adicionada, seguida por agitação da mistura a temperatura ambiente. Então, uma solução de um haleto de alquila em um solvente polar não prótico, tal como THF, foi adicionada em gotas ao frasco. A mistura de reação foi aquecida até a reação estar completa. Água deionizada foi adicionada e as camadas separadas. A fração orgânica foi isolada, seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente removido em vácuo. Esse produto foi adicionado a um solvente aromático, tal como tolueno, e um agente redutor, tal como hidrato de hidrazina, foi adicionado e a mistura foi aquecida. Então, a reação foi resfriada e lavada com água. A

fração orgânica foi isolada, seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente removido em vácuo para gerar 4-alcoxi-2,2,6,6-tetralquilpiperin-1-ol.

[0042] Para preparar oligômeros e dímeros de Fórmulas 2 e 3, o haleto de alquila pode ser substituído por um di-haleto de alquila ou outro reagente que tem dois ou mais grupos reativos. Adicionalmente, um polímero que tem um grupo reativo poderia ser usado para reagir com a adição de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetralquilpiperidin-1-oxila para formar um polímero de Fórmula 2.

[0043] A menos que definido de outra forma no presente documento, “TEMPO” se refere a 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila.

[0044] “4-OH-TEMPO” se refere a 4-hidroxi-TEMPO, de outro modo conhecida como 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila ou TEMPOL.

[0045] “4-OH-TEMPOH” se refere a 4-hidroxi-TEMPO hidroxilamina, de outro modo conhecida como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1,4-diol.

[0046] “4-Bu-TEMPOH” se refere a 4-butoxi-TEMPO hidroxilamina, de outro modo conhecida como 4-butoxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinol.

[0047] “4-Bn-TEMPOH” se refere a 4-benziloxi-TEMPO hidroxilamina, de outro modo conhecida como 4-benziloxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinol.

[0048] A menos que indicado de outro modo, um grupo alquila como descrito no presente documento, sozinho ou como parte de outro grupo, é um substituinte de hidrocarboneto monovalente saturado linear opcionalmente substituído que contém de um a sessenta átomos de carbono e, preferencialmente, um a trinta átomos de carbono na cadeia principal ou oito a trinta átomos de carbono na cadeia principal, ou um substituinte de hidrocarboneto monovalente saturado ramificado opcionalmente substituído que contém três a sessenta átomos de carbono e, preferencialmente, oito a trinta átomos de carbono na cadeia principal. Exemplos de grupos alquila não

substituídos incluem metila, etila, n-propila, i-propila, n-butila, i-butila, s-butila, t-butila, n-pentila, i-pentila, s-pentila, t-pentila e similares.

[0049] “Cicloalquila” se refere a grupos alquila cíclicos de 3 a 10 átomos de carbono que têm anéis cíclicos simples ou múltiplos que incluem sistemas de anel fundido, em ponte e espiro. Exemplos de grupos cicloalquila adequados incluem, por exemplo, adamantila, ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-octila, biciclo[2.2.2]octanila e similares. Grupos cicloalquila representativos incluem ciclopropila, ciclobutila, ciclopentila, ciclo-hexila, biciclo[2.2.1]heptanila, biciclo[2.2.2]octanila e similares.

[0050] Os termos “arila” ou “ar”, como usados no presente documento sozinhos ou como parte de outro grupo (por exemplo, aralquila ou alcarila), denotam grupos aromáticos homocíclicos opcionalmente substituídos, preferencialmente grupos monocíclicos ou bicíclicos que contêm de 6 a 12 carbonos na porção de anel, tal como fenila, bifenila, naftila, fenila substituída, bifenila substituída ou naftila substituída. Fenila e fenila substituída são a arila mais preferida. O termo “arila” também inclui heteroarila.

[0051] O termo “substituído”, como em “arila substituída”, “alquila substituída” e similares, significa que no grupo em questão (isto é, a alquila, arila ou outro grupo que segue o termo), pelo menos um átomo de hidrogênio ligado a um átomo de carbono é substituído por um ou mais grupos substituintes, tal como hidróxi (-OH), alquiltio, fosfino, amido (-CON(R_A)(R_B), em que R_A e R_B são independentemente hidrogênio, alquila ou arila), amino(-N(R_A)(R_B), em que R_A e R_B são independentemente hidrogênio, alquila ou arila), halo (flúor, cloro, bromo ou iodo), silila, nitro (-NO₂), um éter (-OR_A em que R_A é alquila ou arila), um éster (-OC(O)R_A em que R_A é alquila ou arila), ceto (-C(O)R_A em que R_A é alquila ou arila), heterociclo e similares. Quando o termo “substituído” apresenta uma lista de possíveis grupos substituídos, pretende-se que o termo se aplique a todo membro desse

grupo. Isto é, a frase “alquila ou arila opcionalmente substituída” será interpretada como “alquila opcionalmente substituída ou arila opcionalmente substituída”.

[0052] “Alcarila” significa um grupo arila fixado à molécula parental através de um grupo alquilenos. O número de átomos de carbono no grupo arila e no grupo alquilenos é selecionado de modo que haja um total de cerca de 6 a cerca de 18 átomos de carbono no grupo alcarila. Um grupo alcarila preferido é benzila.

[0053] “Haloalquila” se refere a um grupo alquila como definido no presente documento em que um ou mais átomos de hidrogênio no grupo alquila foram substituídos por um halogênio. Grupos haloalquila representativos incluem fluorometila, difluorometila, trifluorometila, fluoroetila, difluoroetila, trifluoroetila, tetrafluoroetila, perfluoroetila e similares.

[0054] “Monômero vinílico” se refere a um monômero que compreende pelo menos uma ligação dupla carbono-carbono. O monômero pode ser substituído por vários grupos, tal como ácidos (por exemplo, ácido acrílico), ésteres (por exemplo, ésteres de acrilato), halogêneos (por exemplo, cloreto de vinila), arila (por exemplo, estireno, vinil tolueno, divinilbenzeno), ciano (por exemplo, acrilonitrila) e acetóxi (por exemplo, acetato de vinila). O monômero pode ser conjugado (por exemplo, butadieno, ciclopentadieno, vinil acetileno, indeno e similares).

[0055] Um “inibidor” de polimerização se refere a uma composição de matéria que tem capacidade para sequestrar radicais em um processo de polimerização por radical. Inibidores podem ser usados para estabilizar monômeros e evitar sua polimerização ou polimerização brusca quando uma conversão desejada é atingida. Os mesmos também podem ser usados para regular ou controlar a cinética de um processo de polimerização.

[0056] Tendo descrito a invenção em detalhes, será evidente que

modificações e variações são possíveis sem se afastar do escopo da invenção definido nas reivindicações anexas.

EXEMPLOS

[0057] O que foi exposto anteriormente pode ser mais bem compreendido por referência aos exemplos seguintes, os quais são apresentados para fins de ilustração e não se destinam a limitar o escopo da invenção.

[0058] Todas as reações foram realizadas sob uma atmosfera de nitrogênio, a menos que declarado de outro modo. Os reagentes 4-hidroxi-TEMPO, *terc*-butóxido de potássio, 1-bromobutano e cloreto de benzila foram adquiridos de Sigma-Aldrich.

EXEMPLO 1: SÍNTESE DE 4-BUTOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BU-TEMPOH)

[0059] A um frasco de fundo redondo equipado com uma barra de agitação foi adicionado 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila (“4-hidroxi-TEMPO”, 26,2 g, 152 mmol) e 700 ml de tetra-hidrofurano (THF). À solução resultante, 20,5 g de *terc*-butóxido de potássio (20,5 g, 183 mmol) foram adicionados seguido por agitação da mistura a temperatura ambiente por duas horas. Após duas horas, uma solução de 25,0 g (182 mmol) de 1-bromobutano em 100 ml de THF foi adicionada em gotas ao frasco. A mistura de reação foi refluxada durante a noite por uma duração aproximada de 21 horas, então, resfriada. Água deionizada foi adicionada e as camadas separadas. A fração orgânica foi isolada, seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente removido em vácuo. O resíduo foi absorvido em uma quantidade mínima de diclorometano e cromatografado em 100 g de sílica gel com o uso de 20% de acetato de etila/hexano como a fase móvel. O rendimento total de 4-butoxi-TEMPO foi de 4,99 g (38%).

[0060] A um frasco de fundo redondo de um gargalo de 250 ml equipado com uma barra de agitação foi adicionada uma solução de 4-butoxi-

TEMPO (4,852 g, 21,26 mmol) em 100 ml de tolueno. A essa solução foi adicionado hidrato de hidrazina (1,03 ml, 21,26 mmol), então, a mistura de reação foi aquecida em refluxo. Após uma hora, a mistura de reação foi resfriada até 25 °C e lavada com água deionizada. A fração orgânica foi isolada, seca sobre sulfato de magnésio anidro e o solvente removido em vácuo para gerar 4-butoxi-2,2,6,6-tetralquilpiperin-1-ol (4-Bu TEMPOH) em um rendimento de 81%. A estrutura do produto foi confirmada por RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

EXEMPLO 2: SÍNTESE DE 4-BENZILOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BN- TEMPOH)

[0061] A um frasco de fundo redondo equipado com uma barra de agitação foi adicionado 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxila (“1-hidroxi-TEMPO”, 10,0 g, 58,1 mmol) e 300 ml de tetra-hidrofurano (THF) seco. À solução resultante, 7,9 g (70,4 mmol) de *tert*-butóxido de potássio foram adicionados. Após agitar por duas horas a temperatura ambiente, uma solução de cloreto de benzila (8,1 g, 64,0 mmol) em 100 ml de THF seco foi adicionada em gotas durante 45 minutos enquanto o sistema era aquecido em refluxo. Após a adição estar completa e após um total de 7 horas em refluxo, o aquecimento foi paralisado e o sistema foi deixado resfriar e agitado a temperatura ambiente durante a noite. Água deionizada (100 ml) foi adicionada e as camadas foram separadas. A fase aquosa foi extraída três vezes com porções de 25 ml de acetato de etila. As fases orgânicas combinadas foram lavadas com uma mistura de 100 ml de água e 80 ml de salmoura antes de secar sobre sulfato de magnésio anidro. Os solventes foram removidos por evaporação rotativa e o resíduo foi absorvido em 25 ml de diclorometano e cromatografado em 120 g de sílica gel com o uso de 20% de acetato de etila/hexano como a fase móvel. O rendimento de produto eluído puro foi de 5,39 g (35%) e o sólido impuro isolado de outras frações foi recristalizado de hexano frio, rendendo material que resultou em um

rendimento global de 12,03 g (79%) de 1-benziloxi-TEMPO puro.

[0062] 1-Benziloxi-TEMPO (1,001 g, 3,82 mmol) foi dissolvido em n-hexano para gerar uma solução de cor laranja. A essa solução foi adicionado um excesso estequiométrico de N,N-dietil-hidroxilamina (DEHA, 3 ml, 19,06 mmol) até a solução resultante se tornar amarelo pálido. A solução foi lavada com água deionizada. Após recuperar e secar a camada orgânica com sulfato de magnésio anidro, o solvente foi removido para render 4-benziloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol (4-Bn-TEMPOH) em um rendimento de 45%. A estrutura do produto foi confirmada por RMN de ^1H e RMN de ^{13}C .

EXEMPLO 3: POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA

EXEMPLO COMPARATIVO 3A: METACRILATO DE METILA NÃO TRATADO

[0063] Uma solução que consiste em 20 ppm de peróxido de benzoíla em metacrilato de metila foi preparada. Alíquotas de dez ml dessa solução foram adicionadas a cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). Para purgar oxigênio não dissolvido, cada solução foi espargida com nitrogênio por 2 minutos, após isso o tubo foi imediatamente vedado e a solução mantida sob um espaço aéreo de nitrogênio. As reações de polimerização foram conduzidas carregando-se os tubos em um bloco de aquecimento que tinha sido pré-aquecido até 100 °C. Após 30 minutos, e a cada 15 minutos após isso, quatro tubos foram recuperados do bloco e as reações de polimerização foram arrefecidas bruscamente resfriando-se os tubos em um banho de gelo. As soluções de polímero resfriadas foram imediatamente diluídas com tolueno. Um método proprietário foi usado para medir a quantidade de polímero nas soluções de analito diluídas.

EXEMPLO COMPARATIVO 3B: METACRILATO DE METILA

TRATADO COM 4-HIDROXI-TEMPO (4-OH-TEMPO)

[0064] Uma solução que consiste em 0,58 mmol de 4-hidroxi-TEMPO e 20 ppm de peróxido de benzoíla em metacrilato de metila foi preparada. Alíquotas de dez ml dessa solução foram adicionadas a cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 3A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO 3C: METACRILATO DE METILA TRATADO COM 4-BENZILA-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BNO-TEMPOH)

[0065] Uma solução que consiste em 0,58 mmol de 4-benzila-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e 20 ppm de peróxido de benzoíla em metacrilato de metila foi preparada. Alíquotas de dez ml dessa solução foram adicionadas a cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 3A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO 3D: METACRILATO DE METILA TRATADO COM 4-BUTOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BUO-TEMPOH)

[0066] Uma solução que consiste em 0,58 mmol de 4-butoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e 20 ppm de peróxido de benzoíla em metacrilato de metila foi preparada. Alíquotas de dez ml dessa solução foram adicionadas a cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 3A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

[0067] Os resultados dos experimentos nos Exemplos 3A a 3D estão

resumidos na Tabela 1:

Tabela 1: Inibição de polimerização de metil metacrilato (iniciada com 20 ppm de peróxido de benzoíla) a 100 °C em condições anaeróbicas na presença de nenhum inibidor (branco) ou 0,58 mmol de inibidor.

Tempo (min.)	Poli(metacrilato de metila) (ppm)			
	Ex. 3A	Ex. 3B	Ex. 3C	Ex. 3D
	Branco	4-OH-TEMPO	4-BnO-TMPOH	4-BuO-TMPOH
30	18588	31	5	2
45	48550	34	4	2
60	80231	64	4	2
75	83625	93	4	3
90	93993	144	4	2
105		180	3	5

EXEMPLO 4: POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO

EXEMPLO COMPARATIVO 4A: ESTIRENO NÃO TRATADO

[0068] Uma coluna de alumina pré-empacotada descartável foi usada para remover 4-terc-butilcatecol (TBC) de estireno. Alíquotas de nove ml de estireno recém-desinibido foram carregadas em cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). Para purgar oxigênio não dissolvido, cada solução foi espargida com nitrogênio por 2 minutos, após isso o tubo foi imediatamente vedado e a solução mantida sob um espaço aéreo de nitrogênio. As reações de polimerização foram conduzidas carregando-se os tubos em um bloco de aquecimento que tinha sido pré-aquecido até 120 °C. Após 30 minutos, e a cada 15 minutos após isso, quatro tubos foram recuperados do bloco e a reação de polimerização foi arrefecida bruscamente resfriando-se os tubos em um banho de gelo. As soluções de polímero resfriadas foram imediatamente diluídas com tolueno. A quantidade de polímero formado foi determinada por precipitação com metanol de acordo com o método ASTM D2121.

EXEMPLO COMPARATIVO 4B: ESTIRENO TRATADO COM 4-HIDROXI-TEMPO (4-OH-TEMPO)

[0069] Uma solução que consiste em 0,33 mmol de 4-hidroxi-TEMPO e estireno livre de inibidor foi preparada. Alíquotas de nove ml dessa solução foram carregadas em cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 4A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO 4C: ESTIRENO TRATADO COM 4-BENZILOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BNO-TEMPOH)

[0070] Uma solução que consiste em 0,33 mmol de 4-benziloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e estireno livre de inibidor foi preparada. Alíquotas de nove ml dessa solução foram carregadas em cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 4A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO 4D: ESTIRENO TRATADO COM 4-BUTOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BUO-TMPOH)

[0071] Uma solução que consiste em 0,33 mmol de 4-butoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e estireno livre de inibidor foi preparada. Alíquotas de nove ml dessa solução foram carregadas em cada um de vinte e quatro tubos de pressão rosqueados Ace Glass #15 equipados com tampas de rosca de PTFE e anéis em O de fluoroelastômero (FETFE). O procedimento no Exemplo Comparativo 4A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

[0072] Os resultados dos experimentos nos Exemplos 4A a 4D estão resumidos na Tabela 2:

Tabela 2: Inibição de polimerização de estireno a 120 °C em condições anaeróbicas com o uso de nenhum inibidor (branco) ou 0,33 mmol de

inibidor.

Tempo (min.)	Poliestireno (% em peso)			
	Ex. 4A	Ex. 4B	Ex. 4C	Ex. 4D
	Branco	4-OH-TEMPO	4-BnO-TMPOH	4-BuO-TMPOH
30	1,96	0,03	0,02	0,004
45	3,24	0,03	0,02	0,004
60	4,72	0,04	0,02	0,003
75	6,36	0,09	0,02	0,012
90	7,78	1,93	2,10	4,00
105	10,57	7,60	4,28	7,80

EXEMPLO 5: POLIMERIZAÇÃO DE ISOPRENO

EXEMPLO COMPARATIVO 5A: ISOPRENO NÃO TRATADO

[0073] Uma coluna de alumina pré-empacotada descartável foi usada para remover 4-terc-butilcatecol (TBC) de isopreno. Isopreno recém-desinibido foi diluído com heptano em uma razão de 1:1. Alíquotas de cinquenta ml dessa solução foram carregadas em cada um de seis recipientes de amostra de vidro os quais foram, então, colocados em seis vasos de pressão de aço inoxidável. Cada vaso foi pressurizado com 689,48 kPa (100 psi) de nitrogênio sem purgar o sistema. As reações de polimerização foram conduzidas carregando-se os vasos em um bloco de aquecimento que tinha sido pré-aquecido até 120 °C. Após 60 minutos, e a cada 60 minutos após isso, um vaso foi recuperado do bloco e a reação de polimerização foi arrefecida bruscamente resfriando-se o vaso em um banho de gelo. Os vasos foram despressurizados e o teor de polímero determinado gravimetricamente evaporando-se os voláteis a 170 °C.

EXEMPLO COMPARATIVO 5B: ISOPRENO TRATADO COM 4-HIDROXI-TEMPO (4-OH-TEMPO)

[0074] Uma solução que consiste em 1,55 mmol de 4-hidroxi-TEMPO e isopreno livre de inibidor foi preparada. A solução foi diluída com heptano em uma razão de 1:1. Alíquotas de cinquenta ml dessa solução foram carregadas em cada um de seis recipientes de amostra de vidro os quais foram, então, colocados em seis vasos de pressão de aço inoxidável. O

procedimento no Exemplo Comparativo 5A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO COMPARATIVO 5C: ISOPRENO TRATADO COM 4-BENZILOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BNO-TEMPOH)

[0075] Uma solução que consiste em 1,55 mmol de 4-benziloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e isopreno livre de inibidor foi preparada. A solução foi diluída com heptano em uma razão de 1:1. Alíquotas de cinquenta ml dessa solução foram carregadas em cada um de seis recipientes de amostra de vidro os quais foram, então, colocados em seis vasos de pressão de aço inoxidável. O procedimento no Exemplo Comparativo 5A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

EXEMPLO 5D: ISOPRENO TRATADO COM 4-BUTOXI-2,2,6,6-TETRAMETILPIPERIDIN-1-OL (4-BUO-TEMPOH)

[0076] Uma solução que consiste em 1,55 mmol de 4-butoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-ol e isopreno livre de inibidor foi preparada. A solução foi diluída com heptano em uma razão de 1:1. Alíquotas de cinquenta ml dessa solução foram carregadas em cada um de seis recipientes de amostra de vidro os quais foram, então, colocados em seis vasos de pressão de aço inoxidável. O procedimento no Exemplo Comparativo 5A foi usado para remover oxigênio, polimerizar as soluções e medir a quantidade de polímero formado.

[0077] Os resultados dos experimentos nos Exemplos 5A a 5D estão resumidos na Tabela 3:

Tabela 3: Inibição de polimerização de isopreno a 120 °C em condições anaeróbicas com o uso de nenhum inibidor (branco) ou 0,33 mmol de inibidor.

Tempo (min.)	Poli-isopreno (% em peso)			
	Ex. 5A	Ex. 5B	Ex. 5C	Ex. 5D
	Branco	4-OH-TEMPO	4-BnO-TMPOH	4-BuO-TMPOH

60	0,5444	0	0,0036	0,0048
120	1,1616	0,0008	0	0,006
180	2,0124	0,01	0,006	0,0062
240	2,2878	0,0038	0,1628	0,005
300	2,7036	0,5578	0,6656	0,1648
360	3,308	1,193		0,3078

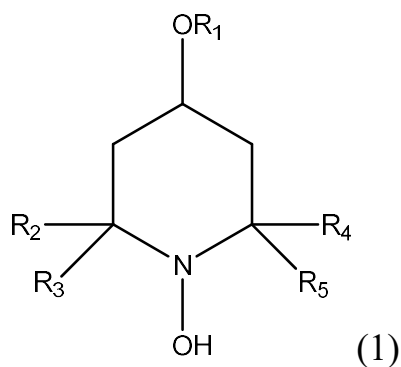
[0078] Quando se apresentam elementos da presente invenção ou da modalidade (ou modalidades) preferida da mesma, os artigos “um”, “uma”, “o”, “a” e “dito(a)” se destinam a significar que há um ou mais dos elementos. Os termos “que compreende”, “que inclui” e “que tem” se destinam a ser inclusivos e significam que pode haver elementos adicionais diferentes dos elementos listados.

[0079] Em vista do que foi exposto acima, será visto que os vários objetivos da invenção são alcançados e outros resultados vantajosos atingidos.

[0080] Como várias mudanças poderiam ser feitas nos compostos e nos métodos acima, sem se afastar do escopo da invenção, pretende-se que toda a matéria contida na descrição acima seja interpretada como ilustrativa e não em um sentido limitador.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para inibir polimerização de um composto insaturado que compreende uma ligação carbono-carbono insaturada, caracterizado pelo fato de que compreende colocar o composto insaturado em contato com um composto de hidroxilamina tendo a estrutura de Fórmula 1:



em que

R_1 é propila, butila, pentila, hexila ou benzila;

R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são independentemente alquila C_1 - C_3 .

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto insaturado é um monômero vinílico.

3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R_1 é propila, butila, pentila ou hexila.

4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que R_1 é n-butila, sec-butila, isobutila ou terc-butila.

5. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que R_1 é benzila.

6. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R_1 é n-butila e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são metila.

7. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R_1 é benzila e R_2 , R_3 , R_4 e R_5 são metila.

8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o composto insaturado é etileno, propileno, acetileno, estireno, cloreto de vinila, álcool vinílico, acetato de vinila,

acrilonitrila, ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, ácido acrílico, (met)acroleína, butadieno, indeno, divinilbenzeno, isopreno, acetileno, vinil acetileno, ciclopentadieno ou uma combinação dos mesmos.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o composto insaturado compreende ésteres de acrilato, ésteres de metacrilato, estireno ou uma combinação dos mesmos.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que estabiliza e inibe polimerização de um composto insaturado durante um processo de fabricação, purificação ou armazenamento.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o método estabiliza e inibe polimerização de um composto insaturado em um processo de fracionamento primário, fracionamento de extremidades leves, fracionamento vinílico halogenado não aromático, compressão de gás de processo, extração de butadieno, desidrogenação de propano, estabilização de combustível diesel e gasolina, metátese de olefina, purificação de estireno, purificação de hidroxi-hidrocarboneto ou retarda a polimerização de resinas e composições que compreendem espécies etilenicamente insaturadas.

12. Método de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o processo é extração de butadieno ou purificação de estireno.