

112/90

KIVONAT

Eljárás telítetlen karbonsavak észtereinek stabilizálására.

UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC., MIDDLEBURY, Connecticut,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 06. 17.

Elsőbbsége: 1990. 07. 17. (554,320)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US91/04325

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/01665

A találmány tárgya eljárás telítetlen karbonsav-észterek polimerizációjának gátlására a gyártási folyamat során olyan rendszerben, amely az illető észternek csak kis mennyiségét tartalmazó vizes fázisból és az illető észternek nagyobb mennyiségét tartalmazó szerves fázisból áll.

A találmány szerint a fenti rendszerhez egy olyan stabilizátor-keveréket adnak, amely tartalmaz (a) egy (I) általános képletű N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékot, és (b) egy (II) általános képletű N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékot, ahol

R^1 és R^2 egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 fenilcsoport vagy 1-9 szénatomos alkilcsoport.

- 2 -

Az (I) általános képletű vegyületek oldhatóságának 2 pH-nál a vizes fázisban 30 %-nál nagyobbak, a (II) általános képletű vegyületek oldhatóságának 2 pH-nál a vizes fázisban 20 %-nál kisebbnek kell lennie.

A stabilizátor-keverék az (a) és (b) komponenst körülbelül 5:95 és körülbelül 95:5 közötti arányban tartalmazza.

A találmány szerinti stabilizátor-keverék használatával a telítetlen karbonsav-észterek polimerizációját mind a vizes, mind a szerves fázisban jó hatásfokkal lehet gátolni, és elkerülhető a polimerizációs termékek nemkívánatos felszaporodása.

M2/95



A

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY**

B. G. & K.
Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
1001 Budapest, Dabócsház u. 10.
Tel: 153-3733, Fax: 153-3664

56.934/BE

64292.

NGJ COFC GA/52

Eljárás telítetlen karbonsavak észtereinek stabilizálására

UNIROYAL CHEMICAL COMPANY, INC., MIDDLEBURY, Connecticut,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

Feltaláló: GROSSI Anthony V., TORRINGTON, Connecticut,
AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A bejelentés napja: 1991. 06. 17.

Elsőbbsége: 1990. 07. 17. (554,320)

AMERIKAI EGYESÜLT ÁLLAMOK

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/US91/04325

A nemzetközi közzététel száma: WO 92/01665

A találmány tárgyát telítetlen karbonsavak észtereinek N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamidok (PPDA) speciális keverékeivel való stabilizálása képezi. Közelebbről meghatározva, a találmány tárgya eljárás metil-metakrilát vagy az akrilsav rövid szénláncú alkil-észtereinek stabilizálására az ilyen észterek előállításának folyamatában az N-N'-szubsztituált p-fenilén-diaminok olyan speciális keverékének bevezetésével, amelyet az eljárás vizet és az észtert tartalmazó vizes fázisában való oldékonyság jellemez.

A metakrilsav és akrilsav alkil-észterei nyersanyagként széleskörű alkalmazást nyernek a műszalak és műanyagok előállításánál. Minthogy ezek a vegyületek molekuláikban reaktív telítetlen kötéseket tartalmaznak, hajlamosak a polimerizálásra a gyártás vagy tárolás szabályos körülményei között is. Ez a polimerizálás bekövetkezhet hő, fény, oxigén jelenlétének eredményeként vagy egyéb körülmények között. Ezért nagyon kívánatos a metakrilsavnak vagy megfelelő észtereinek, így a metil-metakrilát-nak a polimerizálási tendenciáját minimumra szorítani vagy megszüntetni a gyártás folyamán. A polimerizációs tendencia megszüntetése biztosítja, hogy az eljárás folyamán az anyag szállítására használt edényzet és csőrendszer tiszták és a reaktorok mentesek maradnak a nagy viszkozitású, nagy molekulatömegű polimerizált anyagok felhalmozódásától. Szokásossá vált a metil-metakrilát (MMA) és a telítetlen karbonsavak más észtereinek előállításánál polimerizációs inhibitoroknak, így hidrokinonnak és a p-fenilén-diamin vagy fenotiazin bizonyos származékainak az adagolása.

Ismeretes bizonyos N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminok, köztük a JP 49-43920 számú japán szabadalmi bejelentésben közölt speciális anyagok használata, amelyben N-szek-hexil-N'-fenil-p-fenilén-diamint és N,N'-bisz(szek-heptil)-p-fenilén-diamint használnak telítetlen karbonsavak vagy észterek, köztük az etil-akrilát, (2-etil-hexil)-akrilát, metil-akrilát, akrilsav, metakrilsav stabilizálására a szerves fázisban. A metil-metakrilátot nem említik, és nem tesztelték, és nem is értékelik a vi-
zes fázis stabilizálásának jelentőségét. Ez a közlemény csak azt

tanusítja, hogy bizonyos p-fenilén-diamin-származékok jó aktivitást mutatnak polimerizációs inhibitoroként a sav vagy észtereknek tiszta folyadék (szerves) fázisában.

A tiszta szerves monomer fázisban mutatott gátlási karakterisztikumoknak laboratóriumi méretű tesztelés során demonstrált ilyen hatékonysága ellenére a nagyipari termelési egységeket világvizonylatban még súlyosan érintette a polimerizált észter vagy sav sok kellemetlenséggel járó képződése az eljárás különböző edényeiben, dekantáló készülékeiben, desztilláló oszlopaiban, csővezetékeiben, hőcserélőiben és forralóiban. Ez azt mutatja, hogy a polimerizációs gátlás nem volt kielégítő. Ez a találmány akkor született meg, amikor felismertük, hogy az észtereket (és prekursoraikat) védeni kell mind a szerves, mind a vizes fázisban. A probléma nehezen megfogható kulcselemének ez a felismerése egy, a mindkét fázist védő inhibitor-rendszer utáni szorgalmas kutatásra vezetett. A második probléma-felismerés az volt, hogy a vizes fázisnak különböző p-fenilén-diamin-származékokkal való védelme erősen függ a vizes fázis pH-jától. Egyik ilyen jelenséget sem ismerték fel eddig, és nem is közölték azokat.

A találmány tárgyát egy olyan stabilizációs csomag kidolgozása képezi, amely mind a szerves, mind a vizes fázisban hatásos. Tárgyát képezi továbbá a találmánynak az is, hogy védelmet nyújtunk még az alacsony pH-értékeknél is, amelyek jellemzőek olyan termelési zavarok esetén, amikor különböző szerves vagy szerves savak a vizes fázis pH-értékét leszállítják 4-re, 3-ra, sőt 2-re. A találmány védelmet biztosít mindkét fázisban, ezáltal minimálisra csökkenti a polimerek képződését a termelési beren-

dezésben, így megszüntetve az eljárás különböző egységeinek a polimerizált maradványok eltávolítása, az üzem teljesítőképességének javítása miatti eddigi gyakori kényszerű üzemszünetét.

A találmány tárgyát képezi egy módszer egy telítetlen karbonsav észtere polimerizációjának gátlására egy olyan anyagáramot tartalmazó gyártási folyamatban, amely vízből és az említett észterből áll, és tartalmaz egy körülbelül 1 és körülbelül 5 közötti pH-jú vizes fázist, amelyben az említett észternek csak kis mennyisége van jelen, és egy szerves fázist, amelyben az említett észternek nagyobb mennyisége van jelen; a módszer során az említett anyagáramot tartalmazó gyártási folyamathoz egy stabilizátor-keveréket adunk, amely tartalmaz (a) egy N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamint, amelynek az oldékonysága az említett vizes fázisban 2 pH-nál 50%-nál nagyobb, és (b) egy második N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamint, amelynek az oldékonysága az említett vizes fázisban 2 pH-nál 20 %-nál kisebb.

Tárgyát képezi továbbá a találmánynak egy telítetlen karbonsav észterének a gyártási eljárása, amely vizet és az említett észtert tartalmazó több gyártási anyagáramból áll, és amelynél az említett anyagáramoknak legalább egyike tartalmaz egy vizes fázist, amely vizet és az említett észtert tartalmazza, és legalább az egyik anyagáram az említett észtert lényegileg vízmentes szerves fázisban tartalmazza; ez a gyártási eljárás az említett észter polimerizációját javított eljárással gátolja, oly módon, hogy az említett több anyagáramot tartalmazó gyártási folyamathoz egy stabilizáló keveréket adunk, amely áll (I) általános kép-

letű N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminból, és (b) egy második (II) általános képletű N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminból, ahol

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 jelentése fenilcsoport vagy 1-9 szénatomos alkilcsoport.

Ami az (I) és (II) általános képletű szerkezeteket illeti, előnyös, ha

R^1 jelentése fenilcsoport;

R^2 jelentése 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 jelentése fenilcsoport.

Egy előnyösebb kombináció szerint

R^3 és R^4 jelentése 3-4 szénatomos alkilcsoport;

R^1 jelentése fenilcsoport;

R^2 jelentése 6-7 szénatomos alkilcsoport.

E leírásban "alkil" kifejezés alatt végig lineáris, elágazó vagy ciklusos alkilcsoportot értünk.

Tárgyát képezi továbbá a találmánynak egy stabilizáló keverék, amely lényegileg áll (a) egy (I) általános képletű első N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminból; (b) egy (II) általános képletű második N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminból és (c) egy (a)-val és (b)-vel elegyedő alkoholból.

A téma elkövetkező tárgyalása során a metil-metakrilátot (MMA-t) csupán a példa kedvéért választottuk, és le kell szögeznünk, hogy a telítetlen dikarbonsavak számos észtere közül bár-

melyik szerepelhet az MMA helyett az e tudományterületen járatos személy által végzett megfelelő módosításokkal. Az akrilsav és metakrilsav észterei ezzel a módszerrel stabilizálendő előnyös anyagoknak számítanak. Az észterek közül előnyösek az alkil-észterek, így a metil-, etil-, propil-, butil-, pentil-, hexil-, heptil- és oktil-észterek. A legelőnyösebbek az akrilsav és metakrilsav metil-, etil- és propil-, alacsonyabb alkil-észterei. A legelőnyösebb észtert, a metil-metakrilátot (a továbbiakban néha MMA-val rövidítve) az alábbiakban csak példaként tárgyaljuk, és nem szabad olyannak tekinteni, mint amelyre korlátozódna a találmány oltalmi köre.

A metil-metakrilát előállításának egy ipari eljárása az acetone, hidrogén-cianid, metanol és kénsav alapvető nyersanyagokra van alapozva. Az acetont hidrogén-cianiddal reagáltatjuk, így 2-hidroxi-2-metil-propionitrilt kapunk.

Az eljárás kémiájához tartozik a 2-hidroxi-2-metil-propionitril reakciója fölös mennyiségű tömény kénsavval, amikor is metakrilamid-szulfátot kapunk. A metakrilamid-szulfát anyagáram reagál vizes metanollal, és így egy hidrolitikus-észterezési kombinált reakcióval metil-metakrilátot kapunk.

Az észterezési lépés módosításai változatokat tartalmaznak a nyers észter kinyerésére és a metanol és metakrilsav recirkulációjához azok elválasztására szolgáló eljárásokban. Ezenfelül, a folyamat körülményeiben változásokat jelentenek a metanolnak és víznek a metakrilamidhoz viszonyított betáplálási arányai, a reaktor hőmérséklete és a tartózkodási idők.

Az egyik változat szerint a metakrilamid-szulfát anyagáram,

a fölös mennyiségű vizes metanol és a recirkulált anyagáramok folyamatosan reagálnak gőzköpenyes észterező reaktorok sorozatában, 80°C és 100°C közötti hőmérsékleten, 2-4 órás tartózkodási idővel. A reaktor effluensét egy savat elgőzölögtető oszlopban desztilláljuk, így nyers metil-metakrilátot, metanolt és vizet kapunk. A vízzel mosott nyers észtert több oszlopból álló desztilláló rendszerben tisztítjuk és a vizes metanolt desztilláljuk, hogy a metanolt recirkulációs célokra visszanyerjük. Az ACN-re számolva a metil-metakrilát kitermelése körülbelül 90%; a metanolra számolva és a reakcióvázlattól és reakciókörülményektől függően 80 - 90 %.

Az észterezési lépés egy másik változata szerint a reakciót 790 kPa (100 psig)-ig terjedő nyomás alatt, 100°C és 150°C közötti hőmérsékleten, és a reakcióhőmérséklettől függően 1 óráig terjedő tartózkodási idővel hajtjuk végre. A terméket kinyerhetjük a fent leírtak szerint, vagy a reaktor effluensét szétválaszthatjuk szerves és hulladék sav fázisra.

A alacsonyan forró frakciókat a szerves fázisból egy flash-oszlopban távolítjuk el. A nyers észtert ezután mossuk vízzel vagy vizes ammóniával a metanol és némi metakrilsav eltávolítása céljából; a vizes raffinátumot recirkuláltatjuk az észterező reaktorhoz. A mosott nyers észtert egy három oszlopos desztilláló rendszerben tisztítjuk. Az első fokozatú oszlopban a vizet és a metanolt fejpárlatként fogjuk fel, és recirkuláltatjuk az észterező reaktorhoz. A végterméket a termék-oszlop fejpárlataként fogjuk fel. A termék-oszlop fenékpárlatát kihajtjuk, hogy így vegyületeket nyerjünk vissza recirkulációs célokra; a maradékot

elégetjük.

1. táblázat

Azeotrop elegyek metil-metakriláttal.

	Nyomás	Forráspont	Észter
	kPa	°C	%
víz	101	83	86
	27	49	88,4
metanol	101	64,2	15,5
etanol	27	34,5	18

2. táblázat

Metil-metakrilát és víz viszonylagos oldhatóságai.

Hőmérséklet	Metil-metakrilát vízben	Víz metil-metakrilátban
°C	g/100 g oldószer	g/100 g oldószer
0	1,85	0,85
10	1,72	0,99
20	1,59	1,15
30	1,50	1,34
40	1,43	1,56
50	1,43	1,80
60	1,49	2,07
70	1,60	2,38
80	1,80	2,74

A találmány abból a felismerésből indul ki, hogy a metilmetakrilátot (vagy bármelyik más észtert) védeni kell a vizes fázisban az MMA nagy vízoldhatósága és azon tendenciája miatt, hogy vízzel azeotrop elegyeket alkosson. Az 1. és 2. táblázat mutatja az azeotrop elegy képzést és az oldékonyságokat. A találmány keresztülvitelében a következő szükséges lépés annak kiértékelése, hogy egy adott stabilizátor/inhibitor jelölt oldható-e a vizes fázisban a kívánt pH-szinteken. Ennek meghatározását az alábbi teszteléssel végezzük.

TESZT-MÓDSZER A VÍZBEN VALÓ OLDHATÓSÁG VIZSGÁLATÁRA.

EXTRAKCIÓS TESZTELÉS

Általános leírás

Célja: Meghatározni a polimerizáció-inhibitorok megoszlását az MMA és adott pH-jú vizes oldat között.

Módszer:

1. Minden egyes inhibitorból körülbelül 1000 milliomodrészt (ppm-et) tartalmazó tiszta MMA standard mintákat készítünk.

2. Elkészítjük az alábbi összetételű vizes oldatokat:

víz	96,5 %
metanol	2,0 %
MMA	1,5 %

3. A vizes oldatok alikvotjait kénsavval a kívánt pH-értékre állítjuk.

4. Minden egyes MMA oldat 100 g-os részletét extraháljuk a kívánt pH-jú vizes oldat 100 g-jával.

a) Az oldatokat 453,6 g-os (16 oz) lombikokban mechanikai rázóasztalra helyezzük, és lassú sebességgel 16 órán kereszt-

tül rázzuk.

b) A fázisokat hagyjuk elválni. Ha emulzió keletkezik, azt meleg levegőt fújó pisztollyal (hőlégpuskával) való óvatos melegítéssel megbontjuk.

5. Minden egyes fázisban meghatározzuk az inhibitor koncentrációját a PPDA-koncentráció analitikai tesztjével.

A PPDA-KONCENTRÁCIÓ ANALITIKAI TESZTJE

A módszer a kinonnak p-fenilén-diaminnal való oxidációs/kapcsolási reakcióján alapszik, amelynek segítségével erősen színes oldatokat kapunk. A koncentrációkat kolorimetriás módszerrel határozzuk meg a látható tartományban dolgozó, 1 cm-es vagy 0,5 cm-es küvettákkal ellátott spektrofotométer használatával. p-Fenilén-diamin és p-benzokinon standard oldatait úgy készítjük, hogy mindkét vegyületből pontosan lemérünk körülbelül 0,1 és oldjuk 100 ml ecetsavban.

A kalibrálást a következőképpen végezzük: (1) csak a reagenseket tartalmazó vakoldatot készítünk oly módon, hogy 10 ml MMA-oldatot pipettázunk egy 50 ml-es mérőlombikba. Hozzámérünk 25 ml ecetsavat, majd 1 ml p-benzokinon oldatot és végül desztillált vízzel feltöltjük a lombikot 50 ml-re; (2) 50 ml-es mérőlombikokba 1, 2, és 3 ml-t pipettázunk a megfelelő p-fenilén-diamin standardoldatból; hozzámérünk 10-10 ml-t az MMA-oldatból (ahogy a csak reagenseket tartalmazó vakoldatnál tettük) és annyi ecetsavat, hogy a lombikban összesen 25 ml ecetsav legyen, beleértve a pipettázott térfogatot is, és azután desztillált vízzel gyorsan feltöltjük 50 ml végtérfogatra. Összerázás után felvesszük az oldat spektrumát a víz hozzáadását követő 5 és 15 perc között.

A teszt-oldatok analízisét a kalibrálás előírásai szerint végezzük, azzal a különbséggel, hogy a 10 ml MMA-oldat helyett a vizsgálandó oldat 10 ml-ét mérjük. Az egyes mintákban lévő p-fenilén-diamin mikrogrammjainak számát kalibrációs görbéről kapjuk. Az így meghatározott mikrogramm-mennyiséget úgy számítjuk át p-fenilén-diamin milliomodrészre (ppm-re), hogy azt osztjuk a 10 ml-ben lévő MMA tömegével (9,34 g/10 ml).

A fentiekben a metil-metakrilátot csupán reprezentatív példaként szerepeltetjük; a találmány keretein belüli más észterek teljesen hasonló módon értékelhetők ki. Ha egy, az MMA-tól eltérő észter védelméről van szó, akkor az előbbieken el kell végezni a tömegkülönbségek miatti megfelelő változtatásokat.

AZ INHIBITOROK TÁBLÁZATA

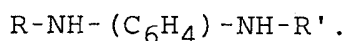
A vegyület

sorszáma

Összetétele

- | sorszáma | Összetétele |
|----------|---|
| 1 | N-(1,4-dimetil-pentil)-N'-fenil-p-fenilén-diamin és
N-(1-metil-pentil)-N'-fenil-p-fenilén-diamin keveréke. |
| 2 | N-(1,4-dimetil-pentil)-N'-fenil-p-fenilén-diamin |
| 3 | N,N'-diizopropil-p-fenilén-diamin |
| 4 | N-izopropil-N'-fenil-p-fenilén-diamin |
| 5 | N,N'-bisz(1,4-dimetil-pentil)-p-fenilén-diamin |

A 3. táblázatban felsorolt vegyületek általános képlete:



3. táblázat

VIZES EXTRAKCIÓS ADATOK 2 pH-NÁL.

A vegyület sorszám	R	R'	% a vizes oldatban	% az MMA-ban
1	fenil	hexil/heptil	2,3	97,7
2	fenil	heptil	2,3	97,7
3	izopropil	izopropil	97,2	2,0
4	fenil	izopropil	*90,0	10,0

*A vizes fázis tartalmazott metanolt.

Jól látható a 3. táblázat adataiból, hogy a p-fenilén-diamin-származékok közül egyesek megoszlása eltolódik a vizes fázis felé alacsony pH-értékeknél. A találmány céljaira, hogy a vizes fázisban működő inhibitor-jelöltként figyelembe vehessük, a vegyületnek úgy kell megoszlania, hogy legalább 10 %-ban, előnyösen 30 %-ban, a legelőnyösebben 50 %-ban a vizes fázisban legyen a 2 pH-nál végzett teszt-módszerrel mérve. Látható, hogy a 3. és 4. sorszámú vegyület ilyen. A legalább egy rövid szénláncú (1-4 szénatomos) alkilcsoportot szubsztituensként tartalmazó N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminok a találmány szerinti inhibitor-rendszer vizes fázisú komponensének előnyös anyagai. Az izopropil-szubsztituenst tartalmazó 3. és 4. sorszámú p-fenilén-diamin-származékok különösen megnövelt védelmet biztosítanak a vizes fázisban jelenlévő MMA monomernek, különösen erősen savas körülmények között. Az ilyen körülmények lehetnek az eljárás normál körülményei, vagy lehetnek ideiglenes körülmények a termelés zavarainak időszakában. A jelen találmány által nyújtott megnö-

volt védelem nélkül az erősen savas eljárási körülmények között lényeges mértékű nem kívánatos polimerizáció fordulhat elő, ami a készülék elszennyeződését, a hőcserélés csökkent hatásosságát, és a tisztítás miatti üzemleállást okoz.

Az (I) általános képlettel szemléltetett szerkezetű vegyületek nem elégítik ki a vízben való oldékonysági teszt előírásait, míg a (II) általános képlet szerinti szerkezetű vegyületek kielégítik a teszt előírásait; ezeket a vizes fázisban oldhatóknak tekintjük.

Ha egy ilyen célra kiszemelt anyag eleget tesz a vízdoldékonysági előírásoknak, akkor még megfelelő polimerizációt gátló tulajdonságokkal is kell rendelkeznie. Meg kell jegyezni, hogy ezeknek az anyagoknak nem szükséges feltétlenül a legjobb vagy optimális aktivitást mutatni, minthogy a vizes fázisban működő inhibitor kíséri egy, a szerves fázisban működő inhibitor, ami nagyon aktív inhibitor. Figyelembe kell venni azt is, hogy a tipikus anyagáramot tartalmazó gyártási folyamatban a vizes fázisban ténylegesen viszonylag kevés észter van a szerves fázishoz képest, így a védelem megkívánt nagysága kisebb, mint a szerves fázisban (ahol lényegileg a teljes mennyiségű MMA vagy egyéb észter jelen van). A vízben való oldékonysági tesztet kielégítő inhibitor-jelöltek további kiértékelésére a polimerizáció kezdetének megállapítására szolgáló alábbi tesztet használjuk.

A POLIMERIZÁCIÓ KEZDETÉNEK MEGÁLLAPÍTÁSÁRA SZOLGÁLÓ TESZT

1. Az MMA-ból desztillálással eltávolítunk konzerválási célból minden esetlegesen benne lévő inhibitor.

2. A tesztelendő inhibitorból 0,1 %-os törzsoldatot készít-

tünk MMA-ban.

3. A törzsoldatokból 10 milliomodrész (10 ppm) tesztelendő inhibitor tartalmú oldatokat készítünk, és azokat kémcsövekbe tesszük.

4. A belső olajcsővel és termoelemmel ellátott kémcsöveket 80°C-os állandó hőmérsékletű olajfürdőbe merítjük.

5. Az exoterm reakciónak egy regisztrálóról leolvasott első jelét tekintjük a polimerizáció órákban kifejezett kezdetének.

4. táblázat

A POLIMERIZÁCIÓ KEZDETÉNEK ADATAI
METIL-METAKRILÁT ESETÉBEN 80°C-ON

	Inhibitor (10 ppm)	Idő (órákban)	
		1. mérés	2. mérés
A kontroll	Vak	4,75	4,75
B kontroll	Fenotiazin	12,75	14,25
C kontroll	Hidrokinon	19,25	19,50
	1. sorszámú vegyület	83,50	103,00
	2. " "	68,75	96,00
	4. " "	136,50	143,50
	5. " "	60,00	42,00

A 4. táblázat adatai mutatják az (I) és (II) általános képlet szerinti szerkezetű p-fenilén-diamin-származékok kitűnő, hosszú ideig tartó polimerizációt gátló hatását. Az A, B és C kontrollok nem nyújtanak 20 óránál hosszabb ideig tartó védelmet,

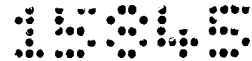
alkil-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékok 60 és 140 óra közötti védelmet mutatnak.

A találmány egy olyan stabilizátor-keveréket hasznosít, amely áll (a) egy a vizes fázisban hatékony inhibitorból, amelyet jelenleg nem kizárólagosan az (I) általános képlettel jelzett szerkezetű vegyületek képviselhetnek, és (b) egy a szerves fázisban hatékony inhibitorból, amelyet jelenleg nem kizárólagosan a (II) általános képlettel jelzett szerkezetű vegyületek képviselhetnek. A stabilizátor-keverék bármely, a polimerizáció gátlására hatásos, előnyösen a stabilizálandó észter tömegére vonatkoztatott 50 és 10000 milliomodrész (ppm) közötti koncentrációban jelen lehet. Előnyösebben 100 és 2000 ppm közötti, a legelőnyösebben 200 és 1000 ppm közötti koncentrációban használhatjuk az észter előállításánál az észter és prekursorainak folyamat közbeni stabilizálására. Az (a) és (b) komponensek aránya az 5:95-től 95:5-ig terjedő tág határok között változhat; ez az arány előnyösebben 30:70 és 70:30 közötti, legelőnyösebben 40:60 és 60:40 közötti lehet. Ami az (I) és (II) általános képletű szerkezeteket illeti, előnyös, ha R^1 jelentése fenilcsoport, R^2 jelentése 5-9 szénatomos alkilcsoport, R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, és R^4 jelentése fenilcsoport. Egy előnyösebb kombináció szerint R^3 és R^4 3-4 szénatomos alkilcsoportot, R^1 fenilcsoportot, és R^2 6-7 szénatomos alkilcsoportot jelent. E szabadalmi leírásban végig és az igénypontokban is az "alkil"-kifejezés alatt lineáris, elágazó és ciklusos alkilcsoportokat értünk.

A találmányt hatásosnak tartjuk az (I) és (II) általános

képlettel jelzett szerkezeti határokon kívüli anyagok használata esetén is, amennyiben az alkalmazott p-fenilén-diaminok közül valamelyik oldódik a vizes fázisban. Minthogy az ebbe az osztályba tartozó vegyületek kimerítő kiértékelése nem történt meg, a találmány következő alternatív megfogalmazása a fenti Oldhatósági Tesztet használja a vegyületek találmány szerinti alkalmazhatóságának megítélésére. A stabilizáló keverék lehet (a) egy N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamin, amelynek oldhatósága az említett vizes fázisban 2 pH-nál nagyobb 50 %-nál; és (b) egy második N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamin, amelynek oldhatósága az említett vizes fázisban 2 pH-nál kisebb 20 %-nál.

A kis térfogatban végzett laboratóriumi tesztek nem mutatják megfelelően a körülmények változatosságát a találmány szerinti észtereket, különösen egy metil-metakrilátot gyártó vegyipari világcég különböző edényeiben és berendezéseiben. Ezért a valóban javított üzemelésre az utal, ha egy kísérleti inhibitor-csomagot hosszú ideig tartó kipróbálásnak vetünk alá. Egy ilyen kipróbálás során eldönthető, hogy az inhibitor valóban képes-e megszüntetni vagy legalább minimálisra csökkenteni a polimerizált MMA képződését a gyártás különböző edényeiben, csővezetékeiben, hőcserélőiben, stb. Ilyen próbát végeztünk az (I) és (II) általános képlettel jelzett szerkezetű vegyületek 50:50 arányú keverékével. Egy olyan termelői oszlop, amely általában 2-3 havonta igényelt nagyobb üzemleállást és tisztítást, így 9 hónapig üzemelt a tisztítás szükségessége nélkül — bizonyítva ezzel a drámaian javult polimerizáció-gátlást. Más részlegeknél is



hosszabb időközök mutatkoztak a szükséges tisztítások között. Ahol mind a vizes, mind a szerves fázis jelen van, a találmány várakozáson felüli javult eredményeket mutat az egyszeri N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminhoz képest.

A találmány egy másik tárgyát egy eddig ismeretlen új és hasznos stabilizátor-csomag képezi. Ez egy, az észtergyártó eljárással és az inhibitor-vegyületekkel kompatibilis alkoholt alkalmaz, hogy így teljesen oldható, folyékony formát kapjunk még akkor is, ha az (I) általános képlettel jelzett szerkezetű vegyületek közül egyesek szilárd anyagok. A szabadalmi leírásban speciálisan a következők szerepelnek: stabilizáló keverék, amely áll (a) egy első (I) általános képletű, N,N'-szubsztituált-p-fenilén-diaminból; (b) egy második (II) általános képletű N,N'-szubsztituált p-fenilén-diaminból; és (c) egy (a)-val és (b)-vel elegyedő alkoholból.

Az alkohol az (a) és (b) együttes tömegének 75 %-áig terjedő bármely mennyiségben jelen lehet. A metil-metakrilát előállításának esetében előnyös a metanol. Az (a) és (b) aránya a stabilizátor-keverékre az előzőekben megadott tartományon (5:95 és 95:5 között) belül lehet.

Tekintettel a számos változtatásra és módosításra, amelyek a találmány alapjait érintő elvek túllépése nélkül megtehetőek, a találmány oltalmi körének megértése érdekében hivatkoznunk kell a csatolt igénypontokra.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás telítetlen karbonsav-észterek polimerizációjának gátlására egy olyan anyagáramot tartalmazó gyártási folyamatban, amely vízből és az említett észterből áll, és tartalmaz egy vi-
zes fázist, amelyben az említett észternek csak kis mennyisége van jelen, és egy szerves fázist, amelyben az említett észternek nagyobb mennyisége van jelen, azzal jellemezve, hogy az említett anyagáramot tartalmazó gyártási folyamathoz egy stabilizáló ke-
veréket adunk, amely tartalmaz (a) egy (I) általános képlettel jelzett szerkezetű első N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamint, és (b) egy (II) általános képlettel jelzett szerkezetű második N,N'-
-szubsztituált p-fenilén-diamint, amelyek képletében

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 jelentése fenilcsoport vagy 1-9 szénatomos alkilcsoport.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett telítetlen karbonsav az akrilsav vagy metakrilsav és az említett észter ezek valamilyen rövid szénláncú alkil-észtere.

3. A 2. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett telítetlen karbonsav a metakrilsav, és az említett észter annak metil-észtere.

4. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a stabilizátor-keverék körülbelül 50 és körülbelül 10000 millio-
modrész (ppm) közötti mennyiségben van jelen az észter mennyisé-
gére vonatkoztatva.

5. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a stabilizátor-keverék az (a) és (b) komponenst körülbelül 5:95 és körülbelül 95:5 közötti arányban tartalmazza.

6. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a stabilizátor-keverék az (a) és (b) komponenst körülbelül 30:70 és körülbelül 70:30 közötti arányban tartalmazza.

7. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy a stabilizátor-keverék körülbelül 200 és körülbelül 2000 milliómodrész (ppm) közötti mennyiségben van jelen az észter mennyiségére vonatkoztatva.

8. A 7. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy az említett stabilizátor-keverék körülbelül 100 és körülbelül 1000 milliomodrész (ppm) közötti mennyiséget tartalmaz az (a) komponensből, és körülbelül 100 és körülbelül 1000 millimodrész (ppm) közötti mennyiséget tartalmaz a (b) komponensből.

9. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy R^1 jelentése fenilcsoport, és R^2 jelentése 5-9 szénatomos alkilcsoport.

10. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport, és R^4 jelentése fenilcsoport.

11. Az 1. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy R^3 és R^4 jelentése 3-4 szénatomos alkilcsoport.

12. A 9. igénypont szerinti eljárás, azzal jellemezve, hogy R^1 jelentése fenilcsoport, és R^2 jelentése 6-7 szénatomos alkilcsoport.

13. Eljárás telítetlen karbonsav-észterek polimerizációjának

gátlására egy olyan anyagáramot tartalmazó gyártási folyamatban, amely vízből és az említett észterből áll, és tartalmaz egy körülbelül 1 és körülbelül 5 közötti pH-jú vizes fázist, amelyben az említett észternek csak kis mennyisége van jelen, és egy szerves fázist, amelyben az említett észternek nagyobb mennyisége van jelen, azzal jellemezve, hogy az említett anyagáramot tartalmazó gyártási folyamathoz egy stabilizátor-keveréket adunk, amely tartalmaz (a) egy olyan N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékot, amelynek oldhatósága 2 pH-nál 30 %-nál nagyobb az említett vizes fázisban; és (b) egy második N,N'-alkil- vagy fenil-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékot, amelynek oldhatósága 2 pH-nál 20 %-nál kisebb az említett vizes fázisban.

14. Stabilizáló keverék, amely lényegileg áll (a) egy (I) általános képlettel jelzett szerkezetű első N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékból; (b) egy (II) általános képlettel jelzett szerkezetű második N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékból; és (c) egy (a)-val és (b)-vel elegyedő alkoholból, ahol

R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 jelentése fenilcsoport vagy 1-9 szénatomos alkilcsoport.

15. Javított eljárás az észter polimerizációjának gátlására telítetlen karbonsav-észterek előállításának olyan folyamatában, amely több anyagáramot tartalmazó gyártási folyamatból áll, és az említett anyagáramoknak legalább egyike tartalmaz egy olyan vizes

fázist, amely vizet és az említett észtert tartalmazza, azzal jellemezve, hogy e több anyagáramot tartalmazó gyártási folyamat-hoz egy stabilizátor-keveréket adunk, amely áll (a) egy (I) általános képlettel jelzett szerkezetű első N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékból, és (b) egy (II) általános képlettel jelzett szerkezetű második N,N'-szubsztituált p-fenilén-diamin-származékból, amelyek képletében

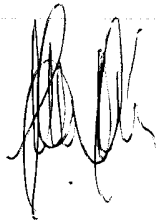
R^1 és R^2 jelentése egymástól függetlenül fenilcsoport vagy 5-9 szénatomos alkilcsoport;

R^3 jelentése 1-4 szénatomos alkilcsoport;

R^4 jelentése fenilcsoport vagy 1-9 szénatomos alkilcsoport.

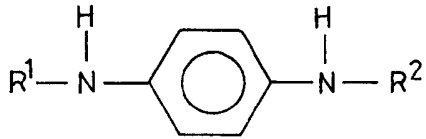
A meghatalmazott

1 oldal alba

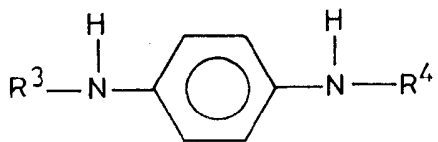


Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.G. & K. Budapesti Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1061 Budapest, Dózsa György u. 10.
Telefon 153 6719 Fax 153 6719

112/93



(I)



(II)