



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 724**

51 Int. Cl.:

**C07C 51/50** (2006.01)      **C07C 57/04** (2006.01)  
**C07C 69/54** (2006.01)      **C07C 67/62** (2006.01)  
**C07C 69/15** (2006.01)      **C07C 231/22** (2006.01)  
**C07C 233/09** (2006.01)      **C07C 253/32** (2006.01)  
**C07C 255/08** (2006.01)      **C07B 63/04** (2006.01)  
**C07D 211/94** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08168030 .8**

96 Fecha de presentación : **14.07.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **2030963**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.03.2009**

54

Título: **Derivados de 1-oxil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina como inhibidores de la polimerización de monómeros de (met)acrilato.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**13.09.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**13.09.2011**

73

Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, DE**

72

Inventor/es: **Cunkle, Glen, Thomas;**  
**Gande, Matthew, Edward;**  
**Seltzer, Raymond y**  
**Thompson, Thomas, Friend**

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

**ES 2 364 724 T3**

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

## DESCRIPCION

Derivados de 1-oxil-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina como inhibidores de la polimerización de monómeros de (met)acrilato

5 La presente invención se refiere a derivados seleccionados de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina como inhibidores para prevenir la polimerización prematura de ácidos acrílico y metacrílico, sus ésteres y amidas, de acetato de vinilo y de acrilonitrilo en presencia de agua.

10 Muchos de los monómeros etilénicamente insaturados, industrialmente importantes, son muy susceptibles a polimerización radicalar, no deseada, que se inicia o bien térmicamente, o bien por la presencia de impurezas ajenas e inesperadas. Algunos ejemplos de tales monómeros son ácidos acrílico y metacrílico, ésteres acrilatos y metacrilatos, acrilamida y metacrilamida, acetato de vinilo y acrilonitrilo. La polimerización prematura puede ocurrir durante la producción, purificación o almacenaje del monómero. Muchos de estos monómeros se purifican por destilación. Esta es una operación en la que es muy probable que ocurra la polimerización prematura y es una de las operaciones más problemáticas. Los métodos para impedir o reducir la cantidad de tal polimerización son, pues, muy deseables, puesto que la prevención o disminución de tal polimerización prematura incrementa el rendimiento de monómero purificado y es también una garantía contra la polimerización inesperada, que provoca gastos y es potencialmente peligrosa para la planta química.

20 Los nitroxidos estables ya son conocidos en la técnica porque previenen de modo eficaz la polimerización radicalar prematura de monómeros etilénicamente insaturados. Algunos ejemplos se han descrito en el documento japonés Hei 9-268138, que describe la estabilización de estireno por 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y sus éteres de alquilo inferior en presencia de nitrofenoles. En la patente US No. 3.747.988 se describe el uso de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina como inhibidor de polimerización del acrilonitrilo en presencia de agua y oxígeno. En la patente US No. 3.488.338 se describe que la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina es un terminador de cadena eficaz para la polimerización acuosa de cloropreno. En la patente británica No. 1.127.127 se describe la estabilización de ácido acrílico puro por 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina. En el documento japonés Sho 60-36501 se describe la estabilización de ésteres acrilatos y metacrilatos.

En las patentes US Nos. 5.322.960 y 5.504.243 se describe el uso de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina para prevenir la polimerización de los ácidos acrílico y metacrílico y de sus ésteres en presencia de agua, pero omiten las grandes ventajas de usar dicho compuesto oxilo en combinación con acetato de manganeso o con hidroquinona y fenotiazina.

30 En EP 178.168 se describe el uso de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina o de su producto de reacción con diisocianato de hexametileno para la estabilización de ácido acrílico o metacrílico en presencia de agua.

En EP 791.573 se describe que los éteres de alquilo inferior o de arilo de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina, solos o en combinación con varios coaditivos, son inhibidores eficaces de la polimerización de acetato de vinilo en presencia de agua.

35 En el documento japonés Hei 5-320205 se describe de modo genérico el uso de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina, sus éteres de alquilo inferior y sus ésteres con ácidos alcanóicos inferiores, solos, pero con preferencia en presencia de agentes quelantes de sales férricas, por ejemplo ácido etilendiaminetetraacético, para prevenir la polimerización de ácidos acrílico y metacrílico. Se describen específicamente los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi y 4-acetoxi.

40 En el documento japonés Hei 5-320217 se describe la estabilización de ácidos acrílico y metacrílico con 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina, sus éteres de alquilo inferior y sus ésteres con ácidos alcanóicos inferiores, solos, pero con preferencia en presencia de fenotiazina, una amina aromática o fenol. Se describen específicamente los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi y 4-acetoxi.

45 En la solicitud de patente alemana DE 195 10 184 A1 se describen derivados amida y formamida de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina como estabilizantes de monómeros polimerizables por radicales, pero no diferencia entre sistemas acuosos y no acuosos.

La patente alemana DE 196 09312 describe derivados útiles como estabilizantes contra la polimerización prematura de monómeros que contienen vinilo. De un modo más particular, se describen dos compuestos específicos: acetato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo y hexanoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-2-etilo.

50 En la patente US No. 5.545.786 se describe el uso de compuestos nitroxido seleccionados para la prevención de la polimerización prematura de monómeros vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno, especialmente en presencia de oxígeno. No se describe ni se sugiere que tales compuestos nitroxido sean especialmente eficaces para estabilizar

monómeros acrílicos, por ejemplo ácidos, ésteres o acetato de vinilo o acrilonitrilo, especialmente en presencia de agua.

5 En la patente US No. 5.254.760 se describe el uso de compuestos nitróxido seleccionados en combinación con un compuesto nitro aromático para estabilizar monómeros vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno. Una vez más, no se mencionan los compuestos vinílicos alifáticos ni se habla de la eficacia especial de algunos compuestos nitróxido seleccionados para impedir la polimerización prematura de tales monómeros vinílicos alifáticos en presencia de agua.

10 En EP 697.386 se describe genéricamente el uso de compuestos nitroxilo seleccionados para prevenir la polimerización prematura de monómeros vinílicos aromáticos, por ejemplo estireno o de monómeros vinílicos alifáticos, por ejemplo monómeros acrílicos. En especial, en esta referencia se indica que la 1-oxil-4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina sola o en combinación con p-nitrosfenol o 2-metil-4-nitrosfenol es eficaz para estabilizar estireno contra la polimerización prematura. No se menciona que la 1-oxil-4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina pueda utilizarse sola para estabilizar monómeros vinílicos alifáticos y ciertamente no se sugiere que dicha 1-oxil-4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina sea especialmente eficaz para estabilizar tales monómeros vinílicos alifáticos en presencia de agua.

15 En EP 810.196 se describe entre otros el uso de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-acetilaminopiperidina en combinación con una fosfina, por ejemplo trifenilfosfina, o un compuesto de cobalto, por ejemplo acetato de cobalto, como inhibidores para impedir la polimerización de ácido (met)acrílico o de sus ésteres. No se menciona que la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-acetilaminopiperidina sola pueda ser eficaz para este propósito.

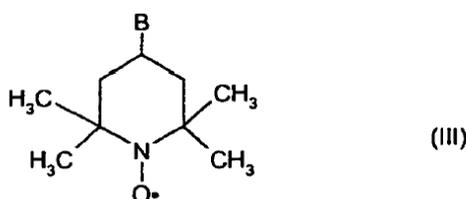
20 Dado que, durante los procesos de producción y de purificación de varios monómeros etilénicamente insaturados, el agua a menudo está presente durante uno de los pasos del proceso, sigue habiendo una necesidad que ha estado durante largo tiempo insatisfecha de un inhibidor nitróxido estable que sea lo suficientemente soluble o miscible en agua para permanecer homogéneo en las corrientes de monómero húmedo y para impedir la polimerización en fase acuosa y incluso necesidad de un inhibidor que sea capaz de partición en un grado tal que pueda impedir la polimerización tanto en fase acuosa como en fase orgánica del monómero, proporcionando una protección de tipo inhibición a lo largo de la totalidad del proceso.

25 El objeto de esta invención es proporcionar derivados de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina que tengan suficiente solubilidad en agua y la capacidad concomitante de partición en una fase orgánica, que puedan impedir la polimerización prematura de monómeros etilénicamente insaturados en presencia de agua.

30 Otro objeto de esta invención consiste en proporcionar nuevos compuestos nitróxido, que son valiosos para estabilizar monómeros insaturados.

35 La cantidad de agua presente dependerá del monómero específico a estabilizar. En el caso de monómeros de compatibilidad limitada con agua, como es el acrilato de butilo, el contenido en agua dependerá de la cantidad necesaria para saturar el éster, solamente un porcentaje bajo. Por otro lado, en el caso de los monómeros miscibles con agua, como es el ácido acrílico, la cantidad de agua posible es teóricamente mucho mayor.

La presente invención se refiere a un compuesto de fórmula III



en donde

B es OE<sub>1</sub>

40 E<sub>1</sub> es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono, sustituido por dos a tres grupos hidroxilo o interrumpido por uno o dos átomos de oxígeno y sustituido por dichos grupos hidroxilo, o bien E<sub>1</sub> es 2-hidroxi-4-oxopentilo con la condición de que E<sub>1</sub> no sea 2,3-dihidroxipropilo.

Los compuestos de fórmula III pueden ser preparados por métodos convencionales de química orgánica. Los compuestos intermedios pueden encontrarse parcialmente disponibles en el comercio.

45 Los siguientes ejemplos intentan ilustrar la presente invención.

**Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia)**

1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2,3-dihidroxiopropoxi)piperidina

5 Se calienta 1,0 g del compuesto del ejemplo 3 a 110° C en 50 ml de hidróxido sódico acuoso al 5% durante seis horas. La mezcla se extrae con acetato de etilo y el extracto orgánico se seca y se concentra. El compuesto del título se aísla como un aceite de color rojo después de la cromatografía en columna.

**Ejemplo 2**

1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-(2-hidroxi-4-oxapentoxi)piperidina

10 Se calienta 1,0 g del compuesto del ejemplo 3 a 60° C en una solución de 0,25 g de metóxido sódico en 50 ml de metanol durante seis horas. La mezcla de reacción se reparte entonces entre agua y acetato de etilo. El compuesto del título se aísla como un aceite de color rojo después de la cromatografía en columna.

**Método 1**

15 Se destila ácido acrílico para eliminar cualquier estabilizante en el almacenaje que pudiera llevar. Las soluciones madre de los estabilizantes (1,5 mg/ml) se preparan en ácido propiónico. Se añade esta solución madre al ácido acrílico destilado para obtener una solución de ensayo que tiene un total de 5 ppm de estabilizante. Después se introducen partes alícuotas de esta solución de ensayo en tres tubos de reacción separados. Cada tubo se purga con una mezcla gaseosa (0,65% oxígeno en nitrógeno) durante diez minutos. Se sellan los tubos y se colocan en un baño de aceite a 110° C. Se observan los tubos hasta que se produce la formación visible de polímero en forma de precipitado. Los tiempos de fallo se anotan como un promedio de por lo menos tres tubos.

**Método 2**

20 Se preparan soluciones de ensayo del modo descrito en el método 1, excepto que la solución madre de estabilizante se prepara a 0,75 mg/ml, obteniéndose una solución de ensayo que tiene un total de 2,5 ppm de estabilizante. Después se introducen partes alícuotas (1 ml) de esta solución de ensayo en tres tubos de reacción separados. En cada tubo se introducen 0,5 ml de tolueno y 0,5 ml de agua destilada. Se purga cada tubo del modo indicado en el Método 1 y luego se sellan. Se colocan los tubos en un baño de aceite a 90° C y se calientan hasta que se produce la formación visible de polímero en forma de precipitado. Los tiempos de fallo se anotan como un promedio de por lo menos tres tubos.

**Ejemplo 3**

Se aplica el procedimiento del Método 2 en donde está presente agua en el ácido acrílico.

Tabla 2

Compuesto* del ejemplo (5 ppm en peso)	Estabilización de ácido acrílico acuoso	
	Tiempo hasta el inicio de la polimerización, minutos	
ninguno	30	
A	240	
B	130	
Ejemplo 1	320	
Ejemplo 2	350	

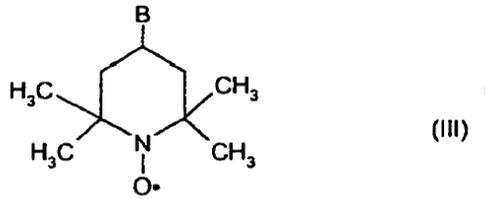
\* A es sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo)

B es octanoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo

30

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula III



5 en donde  
 B es OE<sub>1</sub>  
 E<sub>1</sub> es alquilo de 2 a 6 átomos de carbono, sustituido por dos a tres grupos hidroxilo o interrumpido por uno o dos átomos de oxígeno y sustituido por dichos grupos hidroxilo, o bien E<sub>1</sub> es 2-hidroxi-4-oxopentilo con la condición de que E<sub>1</sub> no sea 2,3-dihidroxi-propilo.