

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 053**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C09K 15/08 (2006.01)

C08F 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.02.2010 E 10704042 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2393765**

54 Título: **Inhibición polimérica de monómeros aromáticos vinílicos usando una combinación de metiluro de quinona/alquil hidroxilamina**

30 Prioridad:

05.02.2009 US 366154

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

13.03.2013

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

LEWIS, VINCENT E.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 398 053 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).

DESCRIPCIÓN

Inhibición polimérica de monómeros aromáticos vinílicos usando una combinación de metiluro de quinona/alquil hidroxilamina.

Antecedentes de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de materia y métodos de uso de las mismas para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos vinílicos. De manera no deseada, muchos de estos monómeros polimerizan en varias etapas de su fabricación, procesado, manipulación, almacenamiento y uso. Estas reacciones de polimerización no deseadas dan como resultado una pérdida de la eficacia de producción debido a que consumen reactivos valiosos y debido a que requieren etapas adicionales de purificación para retirar los polímeros no deseados. Las reacciones de polimerización no deseadas son particularmente problemáticas debido a los monómeros aromáticos vinílicos y a la formación de un polímero no deseado durante el proceso de purificación.

10 Se han desarrollado dos categorías de compuestos para evitar las reacciones de polimerización no deseadas, inhibidores y retardadores. Los inhibidores evitan la aparición de reacciones de polimerización. Los inhibidores, no obstante, se consumen rápidamente. En casos de emergencia en los que, por motivos mecánicos u otros, no se puede añadir más inhibidor, el inhibidor añadido previamente se consume de forma rápida y las reacciones de polimerización no deseadas se producirán de nuevo de forma rápida. Los retardadores ralentizan la velocidad de las reacciones de polimerización pero no son tan eficaces como los inhibidores. No obstante, los retardadores no se consumen normalmente de manera tan rápida ya que son más fiables en casos de emergencia.

15 Al principio únicamente se usaban retardadores tales como azufre, y dinitrofenoles (DNP) (incluyendo 2,6-dinitrofenol, 2,4-dinitrocresol y 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (DNBP)) para evitar las reacciones de polimerización no deseadas. Posteriormente, se usaron dos clases de dialquilhidroxilaminas (incluyendo hidroxipropilhidroxilamina (HPPH)) y nitróxidos (denominados radicales libres estables). Debido a cuestiones de seguridad en el caso de un mal funcionamiento de la planta, no se pueden usar los inhibidores solos y, por tanto, con frecuencia se combinan con retardadores.

20 Los retardadores de DNP no obstante son altamente tóxicos y existe la necesidad importante de la sustitución de los mismos. Una clase de compuestos que se esperaba pudieran ser retardadores en lugar de DNP son los metiluros de quinona. Los metiluros de quinona ralentizan la velocidad de formación del polímero bajo condiciones estáticas y no necesitan ser re-alimentados con frecuencia. No obstante, los metiluros de quinona deben usarse en dosificaciones bastante elevadas, de manera que su uso no resulta muy rentable como tal. La patente de Estados Unidos N^o. 4.003.800 muestra compuestos de metiluro de quinona. No obstante, estos compuestos no son suficientemente estables para un uso sostenido en las configuraciones industriales. Otras aplicaciones de los metiluros de quinona se encuentran en las patentes de Estados Unidos Nos. 5.583.247 y 7.045.647.

25 Ejemplos previos de combinaciones de inhibidor-retardador que no usan DNP son las patentes de Estados Unidos Nos. 5.446.220 y 6.024.894. Se descubrió que estas combinaciones eran más eficaces que DNP solo. No obstante, se descubrió que eran menos eficaces que las combinaciones anteriores de DNP-nitróxido o DNP-dialquilhidroxilaminas. De este modo, todavía existe la necesidad de una combinación no tóxica de inhibidor-retardador para su uso a la hora de evitar la polimerización prematura de estireno y otros monómeros aromáticos vinílicos.

30 No se pretende que la técnica descrita en la presente sección constituya la admisión de que cualquier patente, publicación u otra información referida en el presente documento sea la "técnica anterior" con respecto a la presente invención, a menos que se designe de manera específica como tal. Además, esta sección no debería interpretarse como que se ha llevado a cabo una búsqueda o como que no existe otra información pertinente a la que se define en 37 C.F.R. § 1,56 (a).

Breve Sumario de la Invención

35 Al menos una realización de la invención se encuentra dirigida hacia un método para inhibir la polimerización prematura de monómeros aromáticos vinílicos por medio de la adición a los monómeros de una cantidad eficaz de una composición que comprende al menos un inhibidor y al menos un retardador. Preferentemente, los monómeros se encuentran en una etapa de procesado o una etapa de fabricación. El retardador es un metiluro de quinona sustituido, y

40 A está seleccionado entre la lista que consiste en: metiluro de 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona, metiluro de 2,6-di-t-butil-7-carboxi quinona, metiluro de 2,6-di-t-butil-7-metoxicarbonil quinona y cualquiera de sus combinaciones. El inhibidor es una alquilhidroxilamina. El retardador puede ser no tóxico. El inhibidor puede presentar una dosificación de entre 1 y 200 ppm, basada en el peso de monómero. El retardador puede presentar una dosificación de entre 1 y 1200 ppm, basada en el peso de monómero.

45 La invención va destinada a un método en el que el inhibidor y el retardador se añaden por separado al monómero. La cantidad de inhibidor en presencia de los monómeros se puede mantener en una cantidad relativamente constante por medio de la adición del inhibidor en incrementos a lo largo del tiempo. El inhibidor se puede añadir de

manera intermitente o continua y se puede dispersar de manera continua a lo largo de todo el monómero. El inhibidor se puede mezclar con un inhibidor adicional seleccionado entre la lista que consiste en una alquilhidroxilamina tal como hidroxipropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina y cualquiera de sus combinaciones.

Preferentemente, el inhibidor se dispersa de forma continua a lo largo de toda la disolución.

- 5 El método además comprende la etapa de añadir butilcatecol terciario, funcionando el butilcatecol terciario como inhibidor durante el almacenamiento y el transporte.

El método además comprende las etapas de retirar el butilcatecol terciario, y producir poliestireno a partir de los monómeros.

Descripción Detallada de la Invención

- 10 En al menos una realización, se evita la polimerización prematura de estireno por medio de la adición de una combinación de inhibidor-retardador.

Para los fines de la presente aplicación la definición de "tiempo de inducción" es el período de tiempo en el que, en un sistema cerrado ideal, una composición de materia evita por completo la formación de un polímero particular durante una reacción dada.

- 15 Para los fines de la presente solicitud, la definición de "inhibidor" es una composición de materia que inhibe la formación del polímero particular durante un tiempo de inducción pero después de que haya transcurrido el tiempo de inducción tiene lugar la formación particular del polímero a considerablemente la misma velocidad que la que habría producido la formación en ausencia de la composición de materia.

- 20 Para los fines de la presente solicitud, la definición de "retardador" es una composición de materia, que no presenta un tiempo de inducción, sino que una vez añadida a la reacción dada la composición de materia reduce la velocidad a la cual tiene lugar la formación del polímero particular con respecto a la velocidad a la cual se habría formado en ausencia de la composición de materia.

- 25 En al menos una realización el inhibidor de la invención es una alquilhidroxilamina seleccionada entre el listado que consiste en hidroxipropilhidroxilamina y dietilhidroxilamina y el retardador de la invención es un metiluro de quinona con sustitución-7. Los metiluros de quinona con sustitución-7 están seleccionados entre el listado que consiste en metiluro de 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona, metiluro de 2,6-di-t-butil-7-carboxi quinona y metiluro de 2,6-di-t-butil-7-metoxicarbonil quinona.

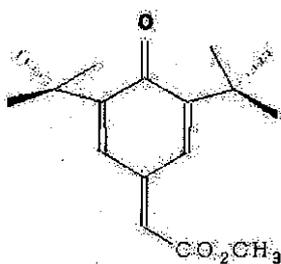
Para los fines de la presente solicitud, la definición de "metiluro de 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona" es una molécula de acuerdo con la fórmula:



Para los fines de la presente solicitud, la definición de "metiluro de 2,6-di-t-butil-7-carboxi quinona" es una molécula de acuerdo con la fórmula:



Para los fines de la presente solicitud, la definición de "metiluro de 2,6-di-t-butil-7-metoxicarbonil quinona" es una molécula de acuerdo con la fórmula:



Para temperaturas de hasta 120 °C, la cantidad eficaz de la combinación de compuestos de alquilhidroxilamina es típicamente de 1 a 200 ppm, basada en el peso del monómero. La cantidad eficaz de la combinación de metiluro de 7-ciano-quinona es típicamente de 1 a 400 ppm, basada en el peso del monómero. Cantidades fuera del presente intervalo pueden resultar apropiadas dependiendo de las condiciones de uso. Para temperaturas más elevadas, las dosificaciones eficaces pueden ser más elevadas.

La combinación inhibidor-retardador de la presente invención resulta apropiada para su uso a lo largo de un intervalo de temperaturas, pero las temperaturas empleadas con los monómeros que son estabilizados por medio de la invención típicamente varían de 60° Celsius a 180° Celsius.

La combinación inhibidor-retardador se puede introducir en el interior del monómero a proteger por medio de cualquier método convencional. Se puede añadir como disolución concentrada en disolventes apropiados justo aguas arriba del punto de aplicación deseado de cualquier manera apropiada. Por ejemplo, se pueden inyectar los componentes de inhibidor y retardador de forma individual o en combinación a un tanque que contiene el monómero. Los componentes inhibidores individuales también se pueden inyectar por separado junto con la corriente de alimentación entrante o a través de puntos de entrada separados, con la condición de que exista una distribución eficaz de la combinación inhibidor-retardador. Debido a que los inhibidores se agotan de forma gradual, generalmente resulta ventajoso mantener la cantidad apropiada de la mezcla de inhibidor en el tanque en incrementos a lo largo del tiempo. La adición de los inhibidores se puede llevar a cabo bien sobre una base generalmente continua o bien de manera intermitente, con el fin de mantener la concentración de la mezcla de inhibidor por encima del nivel mínimo requerido.

Lo anterior se comprende mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no se pretende que limiten el alcance de la invención.

Ejemplo 1

En un primer ejemplo se lleva a cabo una comparación entre una muestra de la combinación retardador-inhibidor de la técnica anterior que comprende un inhibidor HPHA y un retardador DNBP y una muestra de la combinación retardador-inhibidor de la invención que comprende un retardador de metiluro de quinona con sustitución-7 y un inhibidor de HPHA. Se añadieron los retardadores a cada muestra en una dosificación de 350 ppm con respecto al peso de monómero y se añadió el inhibidor en una dosificación de 150 ppm con respecto al peso de monómero en un reactor de tanque agitado continuo. Se calentaron las dos muestras a 120° Celsius y se sometieron a un tiempo de residencia de 1 hora. La muestra de la técnica anterior dio como resultado 539 ppm de polímero no deseado mientras que la combinación de retardador-inhibidor de la invención únicamente presentó 38,5 ppm de polímero no deseado. Esto demuestra que la combinación de retardador-inhibidor de la invención no solo es capaz de satisfacer el rendimiento de la combinación de la técnica anterior sin toxicidad, sino que, de hecho y de forma inesperada, presenta un rendimiento muy superior.

Ejemplo 2

En un segundo ejemplo se lleva a cabo una comparación de la combinación de retardador-inhibidor de la técnica anterior que comprende inhibidor de HPHA y retardador de DNBP y una muestra de la combinación de retardador-inhibidor de la invención que comprende un retardador de metiluro de quinona con sustitución-7 y un inhibidor de 1-HPHA. Se añadieron los retardadores a cada muestra en una dosificación de 350 ppm con respecto al peso de monómero y se añadió el inhibidor en una dosificación de 22,5 ppm con respecto al peso de monómero en un reactor de tanque agitado continuo.

Se calentaron las dos muestras a 120° Celsius y se sometieron a un tiempo de residencia de 1 hora. La muestra de la técnica anterior dio como resultado 573 ppm de polímero no deseado mientras que la combinación de retardador-inhibidor de la invención únicamente presentó 62 ppm de polímero no deseado. Esto demuestra que la combinación de retardador-inhibidor de la invención es incluso capaz de evitar de forma drástica la producción de polímero no deseado bajo condiciones de emergencia en las cuales no se puede añadir inhibidor adicional.

Se pueden llevar a cabo cambios en la composición, operación y configuración del método de la invención descrito en la presente memoria, sin que ello suponga alejarse del concepto y alcance de la invención como se define en las reivindicaciones. Al tiempo que la presente invención se puede realizar de muchas formas diferentes, también se muestran y se describen con detalle en la presente memoria realizaciones preferidas específicas de la invención. La

presente descripción es un ejemplo de los principios de la invención y no se pretende que limite la invención a las realizaciones particulares ilustradas. Además, la invención engloba cualquier combinación posible de parte o la totalidad de las diferentes realizaciones descritas en el presente documento. Todas las patentes, solicitudes de patente, y referencias mencionadas en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad.

- 5 Se pretende que la descripción anterior sea ilustrativa y no exhaustiva. La presente descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas al experto común en esta técnica. Se pretende que todas estas alternativas y variaciones queden incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones en las cuales el término "comprender" significa "incluir, pero sin limitarse a". Los familiarizados con la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las realizaciones específicas descritas en el presente documento, pretendiéndose que dichos equivalentes queden englobados por las
- 10 reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método para inhibir la polimerización prematura de monómeros por medio de la adición a dichos monómeros de una cantidad eficaz de una composición que comprende al menos un inhibidor y al menos un retardador, en el que el inhibidor es una alquilhidroxilamina y el retardador es un metiluro de quinona con sustitución-7 seleccionado entre el listado que consiste en: metiluro de 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona, metiluro de 2,6-di-t-butil-7-carboxi quinona, metiluro de 2,6-di-t-butil-7-metoxicarbonil quinona y cualquiera de sus combinaciones.
2. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros son monómeros aromáticos vinílicos.
3. El método de la reivindicación 1, que además comprende un inhibidor adicional seleccionado entre el listado que comprende hidroxipropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina y cualquiera de sus combinaciones.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el retardador es no tóxico.
5. El método de la reivindicación 1, en el que el inhibidor presenta una dosificación de entre 1 y 200 ppm, basado en el peso del monómero.
6. El método de la reivindicación 1, en el que el retardador presenta una dosificación de entre 1 y 1200 ppm, basado en el peso del monómero.
7. El método de la reivindicación 1, en el que el inhibidor y el retardador se añaden por separado al monómero.
8. El método de la reivindicación 1, en el que la cantidad de inhibidor en presencia de los monómeros se mantiene en una cantidad relativamente constante por medio de la adición del inhibidor en incrementos a lo largo del tiempo.
9. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros se encuentran en una etapa de procesado.
10. El método de la reivindicación 8, en el que el inhibidor se añade de forma continua.
11. El método de la reivindicación 1, en el que el inhibidor se dispersa de forma continua a lo largo de toda la disolución.
12. El método de la reivindicación 1, en el que el monómero se encuentra a una temperatura de entre 60 y 180° Celsius.
13. El método de la reivindicación 1, en el que los monómeros se encuentran en una etapa de fabricación.
14. El método de la reivindicación 1, que además comprende la etapa de añadir butilcatecol terciario, funcionando el butilcatecol terciario como inhibidor durante el almacenamiento y el transporte.
15. El método de la reivindicación 14, que además comprende las etapas de retirar el butilcatecol terciario y la producción de poliestireno a partir de los monómeros.