

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 534 983**

51 Int. Cl.:

C07C 51/47 (2006.01)

C07C 51/50 (2006.01)

C08K 5/13 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.05.2010 E 10724417 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.01.2015 EP 2440512**

54 Título: **Procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos**

30 Prioridad:

08.06.2009 DE 102009026822

08.06.2009 US 184865 P

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

04.05.2015

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**HERFERT, NORBERT;
HAMMON, ULRICH y
WÜSTEFELD, RENATE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 534 983 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

Procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos.

5 Por el término monómeros (met)acrílicos en el sentido de la presente invención se entiende sustancias que están compuestas de acroleína, metacroleína, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o de ésteres de los dos ácidos mencionados anteriormente. El (met)acrilo se usa en este documento generalmente como modo de escritura abreviado para acrílo y/o metacrilo.

10 Los monómeros (met)acrílicos son compuestos etilénicamente insaturados que pueden polimerizarse por radicales. Una vez desencadenadas, las polimerizaciones por radicales discurren normalmente de manera marcadamente exotérmica, es decir con desarrollo de calor fuerte, acelerando adicionalmente el calor de polimerización liberado, para el caso de que éste no se evacúe, la polimerización por radicales.

15 Si se realiza la evacuación de calor mencionada anteriormente en las polimerizaciones por radicales pretendidas de manera insuficiente existe por tanto el riesgo de que la polimerización discurra de manera impetuosa de modo que el recipiente que contiene la mezcla de reacción explota cuando no se opone resistencia a la polimerización descontrolada.

20 Una oposición de resistencia eficaz de este tipo se requiere en particular en el caso de polimerizaciones por radicales desencadenadas de manera no deseada. Las polimerizaciones por radicales desencadenadas de manera no deseada pueden producirse por ejemplo durante el almacenamiento y/o durante el transporte de sustancias que contienen monómeros, dado que tanto el calor como la luz o radicales indeseados pueden desencadenar una polimerización por radicales de monómeros. En efecto se intenta oponer resistencia a tales polimerizaciones por radicales indeseadas habitualmente de manera preventiva debido a que se añade a los monómeros baja cantidad (por regla general hasta 1000 ppm) de inhibidores de la polimerización. Sin embargo, la acción inhibitoria no ha de ser demasiado marcada, dado que los monómeros para su uso posterior deben someterse a una polimerización por radicales deseada. Una acción moderadamente inhibitoria, tal como presenta ésta por ejemplo hidroquinonamonometiléter (MEHQ), puede dominarse sin embargo normalmente por iniciadores de polimerización radicalarios, por lo que MEHQ es un estabilizador de almacenamiento y/o transporte especialmente frecuente para monómeros. La experiencia ha mostrado, sin embargo, que incluso en caso de monómeros estabilizados con estabilizadores de almacenamiento y/o transporte no puede excluirse completamente una polimerización por radicales indeseada de los mismos. Esto se aplica en particular para los monómeros de (met)acrilatos especialmente afables a la polimerización, en particular para ácido (met)acrílico.

30 La tendencia a la polimerización de monómeros (met)acrílicos se da especialmente cuando tales sustancias están expuestas a condiciones externas extremas durante el transporte y/o durante el almacenamiento (por ejemplo temperaturas extremadamente altas durante el transporte por medio de barco por distintas zonas climáticas, tal como es el caso por ejemplo durante el transporte de Europa a sureste asiático o Sudamérica.

35 Para un transporte seguro de monómeros (met)acrílicos se estabilizan éstos habitualmente con fenotiazina (PTZ) o mezclas de PTZ con otros inhibidores de la polimerización. La PTZ es un estabilizador muy eficaz de monómeros (met)acrílicos. Un procesamiento de los monómeros (met)acrílicos que contienen PTZ es sin embargo casi imposible, dado que está impedida una polimerización en presencia de PTZ. Por tanto deben purificarse los monómeros (met)acrílicos que contienen PTZ antes de un procesamiento, en el que se separa completamente PTZ. Esta separación se realiza habitualmente mediante destilación o cristalización, tal como se describe por ejemplo en el documento WO 05/007610 A1 y en el documento WO 02/090299 A2.

45 Es desventajoso en esto que la separación de la PTZ de los monómeros (met)acrílicos mediante destilación y cristalización es muy costosa, en particular porque los monómeros (met)acrílicos deben transferirse en primer lugar al estado agregado gaseoso o sólido para poder separar completamente la PTZ. A continuación debe añadirse otro estabilizador moderadamente inhibitorio, tal como por ejemplo MEHQ, para que se evite una polimerización por radicales indeseada aún antes del procesamiento planificado.

50 Por el documento EP 0 775 686 A1 se conoce un procedimiento para la separación por adsorción de PTZ del ácido acrílico. De acuerdo con esto se lleva a contacto una solución de ácido acrílico que contiene PTZ con una bentonita para reducir el contenido de PTZ hasta por debajo de 100 ppm. Es desventajoso en este procedimiento que el contenido de PTZ tras la adsorción sea todavía demasiado alto para alimentar el ácido acrílico a un procesamiento posterior.

55 Por tanto era objetivo de la presente invención proporcionar un procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos, en el que se separara de manera eficaz y sencilla fenotiazina de monómeros (met)acrílicos que contienen fenotiazina y en caso necesario se añadiera a continuación un inhibidor de la polimerización de acción moderada que no impidiera esencialmente el procesamiento posterior.

Este objetivo se consiguió mediante un procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos, en el que de monómeros (met)acrílicos que contienen fenotiazina se separa fenotiazina mediante adsorción en carbón activo y dado el caso a continuación se añade un inhibidor de la polimerización de acción moderada.

5 Es ventajoso en el procedimiento de acuerdo con la invención que la separación por adsorción de la PTZ se realiza de manera sencilla y casi completa. Es especialmente ventajoso que los monómeros (met)acrílicos en el estado agregado líquido, tal como se encuentran por ejemplo en el transporte, puedan alimentarse directamente a la adsorción.

10 Habitualmente, los monómeros (met)acrílicos contienen hasta 1000 ppm, preferentemente hasta 500 ppm y en particular aproximadamente 200 ppm de fenotiazina como inhibidor de la polimerización. Los monómeros (met)acrílicos estabilizados de esta manera pueden transportarse sin peligro también por distancias amplias.

15 Para la purificación de acuerdo con la invención de monómeros (met)acrílicos mediante adsorción en carbón activo pueden usarse procedimientos de adsorción, tal como se describen por ejemplo en Ullmann's Enzyklopädie der Technischen Chemie, 4ª edición, vol. 2, pág. 600-619 y en la bibliografía allí citada y los conoce el experto. En este caso se trata por ejemplo de procedimientos de lecho sólido, en los que el carbón activo se dispone de manera sólida y el monómero (met)acrílico que va a purificarse se hace fluir en estado inundado o en la fase de escurrimiento hacia abajo o sin embargo de abajo arriba.

20 Por lo que respecta a la construcción del adsorbedor de lecho sólido se distinguen por ejemplo adsorbedores horizontales o verticales y piletas de adsorción sencillas. Otros procedimientos de adsorción trabajan por el contrario con agentes de adsorción móviles, por ejemplo en el lecho móvil o en el lecho fluidizado. En caso de uso de carbones activos en forma de polvo se distinguen además procedimientos de mezclado con agitación, en los que el medio de adsorción se mezcla agitando con el monómero (met)acrílico que va a purificarse en un recipiente agitador y a continuación se separa por filtración en una prensa de filtro, y el procedimiento de filtración por capas, en el que se genera en primer lugar mediante hinchamiento sobre el filtro una capa de medio de adsorción, a través de la cual se presiona el monómero (met)acrílico que va a purificarse.

25 Para la purificación de acuerdo con la invención de monómeros (met)acrílicos mediante adsorción en carbón activo se recurren preferentemente a procedimientos de lecho sólido. De manera ventajosa se prevén dos lechos de adsorción para poder cambiar en caso de agotamiento de un lecho de adsorción al otro y poder regenerar o sustituir el carbón activo usado. Por tanto es concebible tanto una conexión en paralelo de dos lechos de adsorción como preferentemente una disposición de dos lechos de adsorción en serie. Se prefiere especialmente el uso de cuatro
30 lechos de adsorción en forma de una disposición en paralelo de respectivamente dos lechos de adsorción en serie. Mediante esta forma de realización especialmente preferente puede garantizarse que en caso de agotamiento de los primeros lechos de adsorción, los dos lechos de adsorción conectados en serie respectivamente separan de manera suficiente PTZ residual de los monómeros (met)acrílicos. Dependiendo del procedimiento seleccionado debe conectarse posteriormente a la purificación de acuerdo con la invención del monómero (met)acrílico mediante
35 adsorción una etapa de filtración. Los parámetros que han de ajustarse en la purificación de acuerdo con la invención del monómero (met)acrílico mediante adsorción, tales como la temperatura, la presión, el tiempo de permanencia, dependen de la elección del procedimiento de adsorción e influyen de una manera conocida por el experto en el resultado de la purificación. Por ejemplo debe mantenerse para la purificación del monómero (met)acrílico una temperatura por encima del punto de fusión del respectivo monómero (met)acrílico. Como máximo
40 es posible la temperatura de ebullición del respectivo monómero (met)acrílico. En el caso de ácido acrílico se encuentra el punto de fusión en condiciones normales a 14 °C, la temperatura de ebullición a 141 °C. Los puntos de fusión y ebullición de los respectivos monómeros (met)acrílicos que van a purificarse varían lógicamente con su grado de pureza.

45 En principio pueden ajustarse como temperatura de adsorción por tanto de 15 °C a 140 °C, preferentemente de 20 °C a 100 °C y de manera especialmente preferente de 20 °C a 80 °C. De manera especialmente preferente se realiza la adsorción a temperatura ambiente. La presión debe encontrarse en el intervalo de 100 kPa a 10.000 kPa, preferentemente de 100 kPa a 1000 kPa, de manera especialmente preferente de 100 kPa a 500 kPa.

50 Por carbón activo en el sentido de la presente invención ha de entenderse carbono activado, que puede prepararse a partir de distintos productos intermedios que proporcionan carbono. Los procedimientos para la transformación en la forma activa pueden ser igualmente muy distintos. En tales procedimientos de preparación se obtienen carbones activos que presentan superficies BET de 200 m²/g a 3000 m²/g, preferentemente de 300 m²/g a 2000 m²/g, de manera especialmente preferente de 500 m²/g a 1800 m²/g y densidades aparentes entre 250 g/l y 550 g/l.

55 Como materiales de partida para la preparación de carbones activados se mencionan por ejemplo: serrín y otros residuos de madera, paja, distintas clases de carbón, tales como carbón bituminoso o lignito, cáscaras de nuez tales como por ejemplo coco, alquitranes de aceite mineral, lignina, polisacáridos, poliacrilonitrilo, huesos o turba. Además pueden usarse también productos de coque de lignitos y hullas. De manera preferente se mencionan: madera, celulosa, lignina, carbón bituminoso o lignito, cáscaras de nuez, turba o coque de hulla.

Los productos intermedios que proporcionan carbono mencionados pueden activarse mediante distintos procedimientos, por ejemplo mediante activación química con ácido fosfórico o cloruro de cinc, mediante activación de gas con vapor, oxígeno o gases que contienen óxido nitroso. Tales productos intermedios activados previamente se transforman entonces térmicamente, es decir mediante coquización en carbonos activos para el procedimiento de acuerdo con la invención. Estos modos de procedimiento los conoce el experto y se han descrito detalladamente en la bibliografía al igual que la descripción más detallada de las distintas clases de carbón activo que pueden obtenerse a este respecto (véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5^a edición, vol. A5 (1986), pág. 124-140 y la bibliografía allí citada).

Con respecto a la forma de aplicación pueden usarse en el procedimiento de acuerdo con la invención carbonos de moldeo, carbonos granulados y carbonos en polvo. En el caso de carbonos de moldeo, que se preparan en la mayoría de los casos mediante prensas extrusoras a partir de polvos y presentan entonces forma cilíndrica o se encuentran raras veces como sedimentos, se tienen en cuenta en la mayoría de los casos diámetros en el intervalo de uno a algunos mm. En el caso de carbonos en polvo debe prestarse atención especialmente a la capacidad de filtración suficiente.

El experto conoce la forma de aplicación óptima del carbón activo dependiente de la elección del procedimiento de adsorción.

Una regeneración del carbón activo es posible en principio y puede realizarse también dependiendo de la rentabilidad. Las sales adsorbidas y compuestos colorantes pueden separarse por lavado del carbón activo dado el caso con agua, con metanol, metanol/agua, con glicol o con mezclas de glicol-agua y de esta manera puede conseguirse una regeneración. En modo de trabajo continuo puede permanecer el carbón activo usado durante largo tiempo en el adsorbedor. Las deposiciones orgánicas insolubles pueden separarse mediante conducción de vapor de agua sobrecalentado dado el caso con adición de cantidades subordinadas de aire (aproximadamente del 0,1 % al 20 % en peso, con respecto a la cantidad de vapor de agua usada) a de 150 °C a 800 °C o mediante conducción del 0,01 % al 5 % en peso de gases de dilución que contienen oxígeno tales como nitrógeno, monóxido de carbono o dióxido de carbono o mediante dióxido de carbono sólo a de 200 °C a 800 °C. La temperatura de regeneración preferente se encuentra a de 250 °C a 700 °C, de manera especialmente preferente a de 250 °C a 600 °C.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención son adecuados en particular carbonos activos que pueden obtenerse comercialmente tales como por ejemplo CPG[®] LF de la empresa Chemviron Carbon (BET 950-1050 m²/g), CAL[®] de la empresa Chemviron Carbon (BET 1050 m²/g), Epibon[®] Y 12 x 40 de la empresa Donau Carbon (BET 1000 m²/g), Norit[®] GAC 1240 N de la empresa Norit (BET 1125 m²/g), Norit[®] ROX 0,8 Supra de la empresa Norit (BET 1225 m²/g), Acticarbon[®] BGX de la empresa Ceca Chemicals (ninguna indicación con respecto a la superficie BET), carbón activo, en polvo de la empresa Carl Roth (ninguna indicación con respecto a la superficie BET), Norit[®] CAP Super de la empresa Norit (BET 1800 m²/g) y Norit[®] CA1 de la empresa Norit (BET 1400 m²/g).

Los monómeros (met)acrílicos purificados mediante adsorción están casi libres de PTZ, es decir el contenido de PTZ tras la adsorción se encuentra en general por debajo de 10 ppm, con respecto a los monómeros (met)acrílicos, preferentemente por debajo de 5 ppm, de manera especialmente preferente por debajo de 3 ppm, respectivamente con respecto a los monómeros (met)acrílicos.

En caso necesario puede añadirse a continuación otro inhibidor de la polimerización de acción moderada, para que los monómeros (met)acrílicos no se expongan a una polimerización por radicales no deseada antes de un procesamiento. El inhibidor de la polimerización de acción moderada puede añadirse tanto antes del tratamiento de adsorción como durante el tratamiento de adsorción, si el inhibidor de la polimerización de acción moderada no se adsorbe o se adsorbe de manera insignificante durante el tratamiento de adsorción. Si el inhibidor de la polimerización de acción moderada se adsorbe en extensión considerable, éste se añade de manera más favorable directamente tras el tratamiento. Por ejemplo puede añadirse este inhibidor de la polimerización de acción moderada en las cantidades habituales, de modo que el contenido de inhibidor ascienda a hasta 1000 ppm, preferentemente hasta 500 ppm, de manera especialmente preferente hasta 200 ppm, de manera muy especialmente preferente hasta 100 ppm y en particular a 50 ppm, respectivamente con respecto a los monómeros de (met)acrílicos.

Es igualmente posible que una adición de inhibidor de la polimerización de acción moderada no sea necesaria, en particular cuando los monómeros (met)acrílicos estén ya suficientemente estabilizados con un inhibidor de este tipo para evitar una polimerización por radicales no deseada antes del procesamiento. Una estabilización suficiente de este tipo se encuentra cuando el contenido de inhibidor asciende ya a hasta 250 ppm, preferentemente como máximo a 130 ppm, de manera especialmente preferente como máximo a 70 ppm, preferentemente al menos a 10 ppm, de manera especialmente preferente al menos a 30 ppm, en particular a 50 ppm, de inhibidor de la polimerización de acción moderada, respectivamente con respecto a los monómeros (met)acrílicos.

Un inhibidor de la polimerización de acción moderada en el sentido de la presente invención se selecciona del grupo de los compuestos fenólicos y quinonas.

Por compuestos fenólicos que presentan dado el caso uno o varios grupos alquilo, tales como por ejemplo alquifenoles, se entiende por ejemplo o-, m- o p-cresol (metilfenol), 2-terc-butilfenol, 4-terc-butilfenol, 2,4-di-terc-butilfenol, 2-metil-4-terc-butilfenol, 2-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-terc-butil-4-metilfenol, 4-terc-butil-2,6-dimetilfenol o 6-terc-butil-2,4-dimetilfenol.

- 5 Las quinonas son adecuadas igualmente como inhibidores de la polimerización de acción moderada y son por ejemplo hidroquinona, hidroquinonamonometiléter, 2-metilhidroquinona, 2,5-di-terc-butilhidroquinona o benzoquinona.

Entre los inhibidores de la polimerización de acción moderada mencionados anteriormente se prefieren quinonas, prefiriéndose especialmente hidroquinona e hidroquinonamonometiléter (MEHQ), prefiriéndose en particular MEHQ.

- 10 Sorprendentemente se determinó que con el procedimiento de acuerdo con la invención se separa PTZ de manera especialmente eficaz y selectiva, sin embargo permaneciendo dado el caso inhibidor de la polimerización de acción moderada igualmente existente, tal como MEHQ, en cantidades mayores en el monómero (met)acrílico. Esto es en particular sorprendente con respecto a los documentos WO 03/051940 A1, WO 2004/052819 A2 así como el documento JP 48-43331. De acuerdo con la enseñanza del documento WO 03/051940 A1 se reduce MEHQ con
15 ácido acrílico no neutralizado mediante la separación por adsorción en carbón activo hasta obtener un contenido de 10 ppm a 160 ppm. El documento WO 04/0552819 A2 así como el documento JP 48-43331 dan a conocer la separación por adsorción de MEHQ en carbón activo con ácido acrílico de parcial a completamente neutralizado. La presente invención muestra sin embargo que PTZ se separa de manera esencialmente más eficaz que por ejemplo MEHQ.

- 20 El procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado en particular para ácido (met)acrílico y de manera especialmente preferente para ácido acrílico. El ácido acrílico se almacena en grandes cantidades y se transporta a nivel mundial, por ejemplo para fabricar a partir del mismo polímeros superabsorbentes en otros países. La preparación de ácido acrílico es en sí conocida y se describe por ejemplo en los documentos WO 02/090299 A2, WO 05/007610 A1 y WO 06/092410 A1.

- 25 Para la fabricación de polímeros superabsorbentes se usa por ejemplo un ácido acrílico con la siguiente especificación: el 99,8460 % en peso de ácido acrílico, el 0,0950 % en peso de ácido acético, el 0,0332 % en peso de agua, el 0,0203 % en peso de ácido propiónico, el 0,0001 % en peso de furfural, el 0,0001 % en peso de anhídrido maleico, el 0,0003 % en peso de ácido diacrílico y el 0,0050 % en peso de hidroquinonamonometiléter.

- 30 Para la fabricación de polímeros superabsorbentes se añaden además del ácido acrílico mencionado aún reticuladores adecuados, iniciadores así como monómeros etilénicamente insaturados que pueden copolimerizarse dado el caso. Los compuestos de este tipo así como la fabricación de polímeros superabsorbentes los conoce el experto por ejemplo por Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6ª edición, Wiley VCH, 2003 vol. 35, "Superabsorbents", pág. 73-93.

- 35 Habitualmente se usa para la fabricación de los polímeros superabsorbentes una solución acuosa de ácido acrílico. El contenido de agua de la solución de ácido acrílico asciende preferentemente a del 40 % al 75 % en peso, de manera especialmente preferente del 45 % al 70 % en peso, de manera muy especialmente preferente del 50 % al 65 % en peso. Por tanto, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado también para soluciones de ácido acrílico con un correspondiente contenido de agua del 40 % al 75 % en peso.

- 40 Preferentemente se realiza el procedimiento de acuerdo con la invención, sin embargo, en soluciones de ácido acrílico, a las que no se añadió aún agua y que están, por consiguiente, libres de agua. Libre de agua significa que el contenido de agua se encuentra en el contexto de la especificación habitual, descrita anteriormente, del ácido acrílico, es decir el contenido de agua asciende a menos del 1 % en peso, preferentemente menos del 0,5 % en peso y de manera especialmente preferente menos del 0,05 % en peso.

- 45 Además es habitual que los grupos ácido de los polímeros superabsorbentes obtenidos estén parcialmente neutralizados. La neutralización se realiza preferentemente en la etapa de los monómeros de ácido acrílico. Esto se realiza habitualmente mediante mezclado del agente de neutralización como solución acuosa o preferentemente también como sólido. El grado de neutralización asciende preferentemente a del 25 % al 95 % en moles, de manera especialmente preferente del 30 % al 80 % en moles, de manera muy especialmente preferente del 40 % al 75 % en mol, pudiéndose usar los agentes de neutralización habituales, preferentemente hidróxidos de metal alcalino, óxidos de metal alcalino, carbonatos de metal alcalino o hidrogenocarbonatos de metal alcalino así como sus mezclas. En
50 lugar de sales de metal alcalino pueden usarse también sales de amonio. Como metales alcalinos se prefieren especialmente sodio y potasio, prefiriéndose muy especialmente sin embargo hidróxido de sodio, carbonato de sodio o hidrogenocarbonato de sodio así como sus mezclas.

- 55 En una forma de realización del procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado éste por tanto también para soluciones de monómeros de ácido acrílico, cuyos grupos ácido están parcialmente neutralizados, por ejemplo en el intervalo del 25 % al 95 % en moles, preferentemente del 30 % al 80 % en moles, de manera muy especialmente preferente del 40 % al 75 % en moles, con los agentes de neutralización mencionados anteriormente.

En otra forma de realización lógicamente es posible también purificar soluciones de monómeros de ácido acrílico no neutralizados mediante separación por adsorción en carbón activo de PTZ.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos explicarán las propiedades de la invención, sin embargo sin limitar a ésta.

5 En caso de que no se indique lo contrario, el porcentaje significa siempre porcentaje en peso y las partes significan siempre partes en peso.

Solución de monómeros 1: preparación de una solución que contiene ácido acrílico con un grado de neutralización del 72 % en moles y un contenido de sólidos del 41 % en peso

10 En un vaso de precipitados de acero fino se dispusieron 80 partes en peso de solución de hidróxido de sodio al 50 % y 117,6 partes en peso de agua congelada, desionizada. Con agitación se añadieron 100 partes en peso de ácido acrílico, que contenía 317 ppm de fenotiazina (PTZ) y 100 ppm de hidroquinonamonometiléter (MEHQ). A este respecto se ajustó la velocidad de la adición de modo que la temperatura en la mezcla no superara 35 °C. Durante la reacción de neutralización se formó un precipitado que se separó por filtración a través de un filtro de papel plegado. La solución de monómeros filtrada se analizó por medio de HPLC, ésta contenía 27 ppm de PTZ y 29 ppm de MEHQ.

Solución de monómeros 2: preparación de una solución que contiene ácido acrílico con un grado de neutralización del 50 % en moles y un contenido de sólidos del 47 % en peso

20 En un vaso de precipitados de acero fino se dispusieron 55,56 partes en peso de solución de hidróxido de sodio al 50 % y 89,72 partes en peso de agua congelada, desionizada. Con agitación se añadieron 100 partes en peso de ácido acrílico, que contenía 317 ppm de fenotiazina (PTZ) y 100 ppm de hidroquinonamonometiléter (MEHQ). A este respecto se ajustó la velocidad de la adición de modo que la temperatura en la mezcla no superara 35 °C. Durante la reacción de neutralización se formó un precipitado que se separó por filtración a través de un filtro de papel plegado. La solución de monómeros filtrada se analizó por medio de HPLC, ésta contenía 70 ppm de PTZ y 38 ppm de MEHQ.

25 **Ejemplo 1**

Adsorción de las soluciones de monómeros 1 y 2 que contienen PTZ con carbón activo

Para el ejemplo 1 se usaron seis carbones activos distintos, que pueden obtenerse comercialmente. En particular estos son:

- 30 carbón activo 1: CPG[®] LF de la empresa Chemviron Carbon (BET 950-1050 m²/g)
- carbón activo 2: CAL[®] de la empresa Chemviron Carbon (BET 1050 m²/g)
- carbón activo 3: Epibon[®] Y 12 x 40 de la empresa Donau Carbon (BET 1000 m²/g)
- carbón activo 4: Norit[®] GAC 1240 N de la empresa Norit (BET 1125 m²/g)
- carbón activo 5: Norit[®] ROX 0,8 Supra de la empresa Norit (BET 1225 m²/g)
- 35 carbón activo 6: Acticarbon[®] BGX de la empresa Ceca Chemicals (ninguna indicación con respecto a la superficie BET)

40 Los respectivos carbones activos usados se secaron durante la noche en el armario de secado a 120 °C. A respectivamente 150 g de solución de monómeros se añadieron en cada caso aproximadamente 0,15 g, 0,75 g y 1,5 g de carbón activo y se agitaron en el armario de agitación que puede calentarse a 20 °C durante aproximadamente 18 h. El carbón activo se separó a continuación con ayuda de una filtración a través de un filtro de banda azul. Las soluciones filtradas se analizaron por medio de HPLC para determinar su contenido de PTZ y MEHQ, los resultados están resumidos en las tablas 1 (solución de monómeros 1) y 2 (solución de monómeros 2).

Tabla 1

Resultados de la solución de monómeros 1 que contiene PTZ tras la adsorción con carbón activo					
Pesada [g] de solución de monómeros 1	Carbón activo	Pesada [g] de carbón activo	Color tras la filtración	MEHQ [ppm]	PTZ [ppm]
150,260	1	0,1571	rosa	35	2
150,428	1	0,7613	poco rosa	24	< 1
150,308	1	1,5204	incoloro	16	< 1
151,228	2	0,1578	rosa	36	2

ES 2 534 983 T3

(continuación)

Resultados de la solución de monómeros 1 que contiene PTZ tras la adsorción con carbón activo					
Pesada [g] de solución de monómeros 1	Carbón activo	Pesada [g] de carbón activo	Color tras la filtración	MEHQ [ppm]	PTZ [ppm]
153,223	2	0,7598	casi incoloro	30	< 1
151,111	2	1,5221	incoloro	25	< 1
150,579	3	0,1522	rosa	36	3
150,119	3	0,7563	poco rosa	26	< 1
150,556	3	1,5108	incoloro	18	< 1
151,035	4	0,1520	rosa	37	3
150,589	4	0,7558	poco rosa	31	< 1
151,451	4	1,5061	poco rosa	27	< 1
150,937	5	0,1507	rosa	34	2
150,554	5	0,7519	poco rosa	17	< 1
150,313	5	1,5089	incoloro	8	< 1
150,615	6	0,1520	rosa	37	2
151,968	6	0,7554	poco rosa	32	< 1
150,671	6	1,5008	incoloro	29	< 1

Tabla 2

Resultados de la solución de monómeros 2 que contiene PTZ tras la adsorción con carbón activo					
Pesada [g] de solución de monómeros 1	Carbón activo	Pesada [g] de carbón activo	Color tras la filtración	MEHQ [ppm]	PTZ [ppm]
152,796	1	0,1505	rosa	26	< 1
150,456	1	0,7529	poco rosa	17	< 1
150,878	1	1,5161	incoloro	11	< 1
154,246	2	0,1562	poco rosa	26	< 1
151,007	2	0,7588	casi incoloro	18	< 1
150,829	2	1,5089	incoloro	11	< 1
150,928	3	0,1570	rosa	25	< 1
153,776	3	0,7564	poco rosa	16	< 1
150,606	3	1,5041	incoloro	11	< 1
151,201	4	0,1524	rosa	27	< 1
150,318	4	0,7589	poco rosa	22	< 1
150,415	4	1,5137	poco rosa	17	< 1
150,832	5	0,1559	rosa	23	< 1

(continuación)

Resultados de la solución de monómeros 2 que contiene PTZ tras la adsorción con carbón activo					
Pesada [g] de solución de monómeros 1	Carbón activo	Pesada [g] de carbón activo	Color tras la filtración	MEHQ [ppm]	PTZ [ppm]
150,074	5	0,7520	poco rosa	11	< 1
151,192	5	1,5047	incoloro	5	< 1
150,450	6	0,1611	poco rosa	26	< 1
150,789	6	0,7604	poco rosa	21	< 1
151,723	6	1,5212	incoloro	16	< 1

Ejemplo 2

5 Adsorción de soluciones de ácido acrílico no neutralizadas que contienen PTZ (0 % en peso o 20 % en peso de contenido de agua)

Para el ejemplo 2 se usaron dos carbones activos distintos, que pueden obtenerse comercialmente. En particular estos son:

carbón activo 7: carbón activo, en polvo de la empresa Carl Roth (ninguna indicación con respecto a la superficie BET)

10 carbón activo 8: Norit® CAP Super de la empresa Norit (BET 1800 m²/g)

15 En un frasco de penicilina de 50 ml se pesaron respectivamente 20,0 g de ácido acrílico. Las soluciones de ácido acrílico con el 0 % en peso de contenido de agua contenían 239 ppm de PTZ para la estabilización, aquéllas con el 20 % en peso de proporción de agua contenían 196 ppm de PTZ. Las soluciones se agitaron en un agitador magnético a 400 rpm. A continuación se añadió un 5 % en peso de un carbón activo, con respecto al contenido de ácido acrílico. Las mezclas se agitaron durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se extrajeron respectivamente muestras que en primer lugar se filtraron a través de un filtro de jeringa y entonces se analizaron por medio de HPLC para determinar su contenido de PTZ. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

Ejemplo comparativo 1

20 El ejemplo 2 se repitió, sin embargo las soluciones de ácido acrílico estaban estabilizadas con 177 ppm (0 % en peso de contenido de agua) o 140 ppm (20 % en peso de contenido de agua) de MEHQ. Los resultados están resumidos en la tabla 3.

Tabla 3

Resultados de las soluciones de ácido acrílico que contienen PTZ o MEHQ tras la adsorción con carbón activo				
Ejemplo 2 (que contiene PTZ)	Contenido de agua [% en peso]	Carbón activo	PTZ o MEHQ [ppm]	% de PTZ o MEHQ separado
	0	7	4	98,3
	20	7	2	99,0
	0	8	0	100,0
Ejemplo comparativo 1 (que contiene MEHQ)	0	7	146	17,5
	20	7	124	11,4
	0	8	130	26,6

Ejemplo 3

Adsorción de soluciones de ácido acrílico parcialmente neutralizadas que contienen PTZ (60 % en peso de contenido de agua)

5 Para el ejemplo 3 se usaron tres carbones activos distintos, que pueden obtenerse comercialmente. En particular estos son:

carbón activo 7: carbón activo, en polvo de la empresa Carl Roth (ninguna indicación con respecto a la superficie BET)

carbón activo 8: Norit[®] CAP Super de la empresa Norit (BET 1800 m²/g)

carbón activo 9: Norit[®] CA1 de la empresa Norit (BET 1400 m²/g)

10 A respectivamente 100,0 g de una solución de ácido acrílico al 99,6 % en peso que estaba estabilizada con 185 ppm de PTZ, se añadieron 79,61 g de una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso (grado de neutralización del 72 % en moles). A continuación se añadieron 169,90 g de agua, de modo que el contenido de agua de la solución resultante ascendía al 60 % en peso. Se formó un precipitado fino que se separó por filtración. A las soluciones filtradas se añadieron respectivamente el 0,5 % en peso de un carbón activo, con respecto al contenido de ácido acrílico. Las mezclas se agitaron durante 3 h a temperatura ambiente. A continuación se extrajeron muestras que se
15 filtraron en primer lugar a través de un filtro de jeringa y después se analizaron por medio de HPLC para determinar su contenido de PTZ.

Contenido de PTZ antes de la neutralización:	185 ppm
Contenido de PTZ tras la filtración, antes de la adición de los carbones activos	21 ppm
Contenido de PTZ (carbón activo 7):	<< 1 ppm
Contenido de PTZ (carbón activo 8):	<< 1 ppm
Contenido de PTZ (carbón activo 9):	<< 1 ppm

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la reestabilización de monómeros (met)acrílicos, **caracterizado porque** de monómeros (met)acrílicos que contienen fenotiazina se separa fenotiazina mediante adsorción en carbón activo y dado el caso a continuación se añade un inhibidor de la polimerización de acción moderada seleccionado del grupo de los compuestos fenólicos y quinonas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** el carbón activo presenta una superficie BET de 200 m²/g a 3000 m²/g.
3. Procedimiento según la reivindicación 2, **caracterizado porque** el carbón activo presenta una superficie BET de 300 m²/g a 2000 m²/g.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en caso del carbón activo se trata de carbón de moldeo, carbón granulado o carbón en polvo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el contenido de fenotiazina tras la adsorción se sitúa por debajo de 10 ppm.
- 15 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** el contenido de fenotiazina tras la adsorción se sitúa por debajo de 5 ppm.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el inhibidor de la polimerización de acción moderada se selecciona del grupo de los compuestos fenólicos y quinonas.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado porque** como inhibidor de la polimerización de acción moderada se usa hidroquinonamonometiléter.
- 20 9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 u 8, **caracterizado porque** el contenido de inhibidor de la polimerización de acción moderada asciende a hasta 100 ppm.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 7 a 9, **caracterizado porque** el contenido de inhibidor de la polimerización de acción moderada asciende a aproximadamente 50 ppm.
- 25 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso del monómero (met)acrílico se trata de ácido (met)acrílico.
12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** en el caso del monómero (met)acrílico se trata de ácido acrílico para la fabricación de polímeros superabsorbentes.
13. Procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** el ácido acrílico presenta un contenido de agua del 40 % al 75 % en peso.
- 30 14. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el ácido acrílico está libre de agua.
15. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** los grupos ácido del ácido acrílico están neutralizados en el intervalo del 20 % al 95 % en moles.
16. Procedimiento según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** los grupos ácido del ácido acrílico no están neutralizados.

35