

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 605**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2011** **PCT/US2011/035934**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.12.2011** **WO11152961**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2011** **E 11721893 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017** **EP 2576718**

54 Título: **Métodos y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo**

30 Prioridad:

03.06.2010 US 793226

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

04.07.2017

73 Titular/es:

GENERAL ELECTRIC COMPANY (100.0%)
1 River Road
Schenectady, NY 12345, US

72 Inventor/es:

RAI, VINOD, KUMAR;
ELDIN, SHERIF;
KING, MARY;
LINK, JOHN;
SUBBIAH, ALAGARSAMY, A. y
HERRINGTON, H., KELLY

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 621 605 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

Métodos y composiciones para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo

CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La invención se refiere a métodos y composiciones para inhibir la polimerización no deseada de monómeros aromáticos de vinilo tales como monómero de estireno, durante procesos tales como la preparación de monómeros, y purificación, y durante el almacenamiento y transporte de productos que contienen tales monómeros.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

- 10 El poliestireno es un termoplástico con muchas características deseables. Es claro, transparente, se colorea fácilmente y se fabrica fácilmente. La familia de los polímeros de estireno incluye al propio poliestireno, copolímeros de estireno con otros monómeros de vinilo, polímeros de derivados de estireno y mezclas de copolímeros que contienen poliestireno y estireno con elastómeros.

- 15 Las resinas ABS (acrilonitrilo, butadieno-estireno) han disfrutado de enorme popularidad comercial durante muchos años como elastómeros duraderos, resistentes a la temperatura y los disolventes. Por otra parte, los plásticos de estireno se usan comúnmente para embalajes, que incluyen espumas y películas, recubrimientos, en la fabricación de electrodomésticos, para artículos del hogar y juguetes, elementos fijos de iluminación y en materiales de construcción.

- 20 Es muy sabido que el monómero de estireno polimeriza fácilmente cuando se calienta o expone a la luz. La polimerización térmica es rápida. En realidad, la polimerización aumenta al aumentar la temperatura. Esta polimerización no es deseable durante muchas etapas en la fabricación, procesamiento, manipulación, almacenamiento y uso de monómeros de estireno.

- 25 Métodos industriales comunes para producir estireno incluyen una variedad de procesos de purificación, que incluyen destilación, para eliminar impurezas. Desafortunadamente, las operaciones de purificación llevadas a cabo a temperaturas elevadas producen una elevada velocidad de polimerización no deseada. La polimerización, tal como la polimerización térmica, durante el proceso de purificación de monómeros, produce no solo una pérdida de producto final del monómero deseado, sino también pérdida de eficiencia de producción producida por la formación de polímero o aglomeración en el equipo de proceso. En las operaciones que requieren calor, tal aglomeración afecta adversamente la eficiencia de la transferencia de calor. El documento US 4.040.911 desvela un proceso de inhibición de la polimerización de monómeros de estireno durante la purificación de estireno en bruto añadiendo una cantidad inhibidora de la polimerización de una alquida de quinona en combinación con un fenol impedido.

30 SUMARIO DE LA INVENCION

- 35 Según un aspecto de la invención, se proporciona un método de inhibición de la polimerización de un monómero aromático de vinilo tal como monómero de estireno, es decir, etilbenceno. El método comprende añadir una cantidad inhibidora de la polimerización eficaz de un tratamiento combinado al medio de monómero. El tratamiento combinado comprende (A) un derivado de metida de quinona y (B) un compuesto de fenol. Se ponen en contacto de aproximadamente 1-10.000 ppm de (A) y (B) conjuntamente con el monómero aromático de vinilo requerido basándose en 1 millón de partes del monómero. El método puede, en otros aspectos de la invención, comprender la etapa de calentar el monómero y, en otro aspecto de la invención, el monómero puede destilarse para eliminar impurezas del mismo.

- 40 En otro aspecto de la invención, se proporciona una composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo que comprende un vehículo líquido y disuelto o disperso en él (A) un derivado de metida de quinona y (B) un compuesto de fenol.

En otra realización, el derivado de metida de quinona es 2,6-di-terc-butil-4-benciliden-ciclohexa-2,5-dienona.

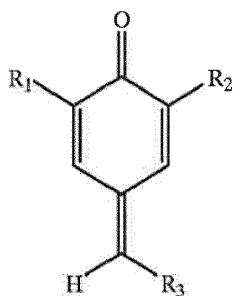
En otro aspecto de la invención, el compuesto de fenol (B) es 2,6-di-t-butilfenol.

- 45 En otra realización a modo de ejemplo, un vehículo líquido tal como un disolvente orgánico no polar se proporciona con el tratamiento combinado de (A) y (B) disuelto o disperso en él.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES A MODO DE EJEMPLO

Según la invención, tanto un derivado de metida de quinona A) como un compuesto de fenol B) se utilizan conjuntamente para inhibir la polimerización de un monómero aromático de vinilo tal como estireno.

Los derivados de metida de quinona generalmente tienen la fórmula:



en la que:

R₁ y R₂ son independientemente H, alquilo C₄ a C₁₈; cicloalquilo C₅ a C₁₂; o fenilalquilo C₇ a C₁₅.

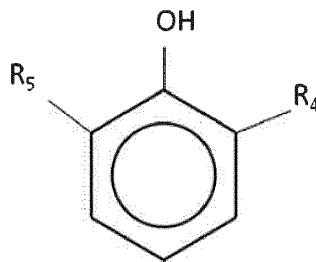
5 Preferentemente, R₁ y R₂ son terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α-metilbencilo o α,α-dimetilbencilo; siendo los más preferidos terc-butilo, terc-amilo o terc-octilo.

R₃ es preferentemente arilo, o arilo sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxi, hidroxilo, nitro, amino, carboxi, o mezclas de los mismos.

Medios para preparar estos compuestos pueden encontrarse en la patente de EE.UU. 4.032.547.

Preferentemente, el derivado de metida de quinona es 2,6-di-terc-butil-4-benciliden-ciclohexa-2,5-dienona.

10 Los compuestos de fenol B) que pueden utilizarse generalmente tienen la fórmula:



en la que R₄ y R₅ pueden ser iguales o diferentes y se eligen de alquilo C₁-C₂₀, alcarilo C₁-C₃₀ y alcarilo C₁-C₃₀ sustituido.

15 Actualmente, el compuesto de fenol B) preferido es 2,6-di-t-butilfenol. Fenoles a modo de ejemplo incluyen 2,6-dipropilfenol, 2,6-dietilfenol y 2,6-dimetilfenol.

Las composiciones de la presente invención son eficaces en inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo en condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, procesos de preparación, purificación, destilación y destilación a vacío.

20 El estireno, por ejemplo, normalmente se procesa a temperaturas entre 95° y 125 °C. Las composiciones de la presente invención son eficaces en inhibir la polimerización de estireno en este intervalo de temperaturas.

Los monómeros aromáticos de vinilo que son tratados por las composiciones de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, estireno, bromoestireno, divinilbenceno y α-metilestireno. Las composiciones de la presente invención son particularmente eficaces en inhibir la polimerización de monómero de estireno.

25 La cantidad total de derivado de metida de quinona A) y compuesto fenólico B) usada en los métodos de la presente invención es aquella cantidad que es suficiente para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo. Esta cantidad variará según las condiciones bajo las que está siendo procesado el monómero aromático de vinilo, contaminantes en el sistema y la temperatura del sistema. A temperaturas de procesamiento más altas y mayor contaminación de monómero, se requieren mayores cantidades de la composición de inhibición.

30 Para los fines de la presente invención, el término "cantidad inhibidora eficaz" es aquella cantidad que es eficaz en inhibir la polimerización del monómero aromático de vinilo. Esta cantidad oscila de 1 parte a 10.000 partes de derivado de metida de quinona y compuesto fenólico, conjuntamente, por 1 millón de partes de monómero. Lo más preferentemente, esta cantidad oscilará de 1 a 1.000 partes por millón de partes de monómero.

35 Por consiguiente, es posible producir un tratamiento inhibitor de la polimerización de monómero aromático de vinilo más eficaz que se obtiene por el uso de cualquier compuesto por sí mismo cuando se mide a niveles de tratamiento comparables. Esta sinergia o actividad potenciada entre los componentes permite reducir la concentración de cada

uno de los componentes y la cantidad total de inhibidor de la polimerización requerida, particularmente a temperaturas más altas, puede ser reducida, mientras que se logra un nivel proporcional de inhibición de la polimerización.

5 Como tal, la relación de peso de derivado de metida de quinona con respecto a compuesto fenólico generalmente oscilará de 90:10 a 10:90. Lo más preferido es una relación de peso de 70:30.

Las composiciones de la presente invención pueden introducirse en el monómero aromático de vinilo por cualquier método convencional en cualquier momento del sistema de procesamiento, bien como componentes separados e individuales o bien como una combinación de componentes.

10 Las composiciones de la presente invención pueden añadirse al monómero aromático de vinilo bien como una dispersión o bien como una disolución usando un vehículo líquido o disolvente adecuado. Puede emplearse cualquier disolvente que sea compatible con los componentes individuales de la composición y el monómero aromático de vinilo que va a tratarse. Se desea frecuentemente disolver los inhibidores en el monómero al que se añade el inhibidor para evitar introducir impurezas adicionales en el monómero. Vehículos líquidos a modo de ejemplo incluyen disolventes orgánicos no polares, tales como nafta aromática pesada y xileno.

15 El método de la presente invención puede controlar la incrustación del equipo de procesamiento, tal como el equipo usado en los procesos de separación y purificación de monómero de estireno, que es debido a o se produce por la polimerización del monómero. La presente invención puede usarse como tanto un inhibidor de proceso, que se emplea durante la preparación y el procesamiento (por ejemplo, empleando calor) del monómero de estireno (es decir, etilbenceno) y como un inhibidor de producto, que se combina con el monómero de estireno con el fin de
20 inhibir la polimerización durante el almacenamiento y la manipulación.

La invención se describirá ahora conjuntamente con los siguientes ejemplos que deben ser considerados como ilustrativos de la invención y no debe considerarse de ninguna manera que limitan la invención.

EJEMPLOS

25 Se evaluó el efecto de un tratamiento combinado de QM (metida de quinona) y 2,6-di-terc-butilfenol sobre la polimerización térmica de estireno a 115-120 °C comparando la formación de polímero utilizando el siguiente procedimiento.

30 Se cargó un matraz redondo de 250 ml equipado con una entrada de gas Ar, condensador refrigerado con agua y salida de muestra con 110 ml de estireno y (los) inhibidor(es) de la polimerización candidato(s) [600 ppm (peso/volumen)]. El matraz se purgó con argón durante 10 minutos. El matraz se sumergió entonces en un baño de aceite controlado termostáticamente a 115-120 °C y se calentó continuamente con purga de Ar. Una vez la temperatura alcanzó 115 °C, se inició el cronómetro y este tiempo se consideró como tiempo cero. Se sacaron aproximadamente 5 ml de la muestra del matraz a intervalos de tiempo variables durante hasta 4 horas y se midieron con precisión antes de verterlos en aproximadamente 40 ml de metanol para precipitar el polímero de estireno. El poliestireno precipitado se filtró con un filtro de membrana de gas que se pesó previamente antes de
35 uso. El polímero se secó a 100 °C y se pesó.

Los resultados de la polimerización de estireno se muestran en la Tabla I.

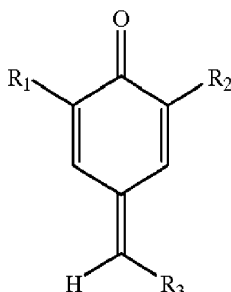
Tabla I: Cantidad de formación de poliestireno a 115-120 °C en función del tiempo para una dosificación retardadora resultante de aproximadamente 600 ppm con diferentes relaciones de 2,6-terc-butilfenol (DTBP) y QM.

Tiempo en minutos	Peso del polímero en mg						
	QM (pura) 600 ppm	QM + 2,6-DTBP (569,3 ppm: 31,68 ppm)	QM + 2,6-DTBP (479,98 ppm: 119,07 ppm)	QM + 2,6-DTBP (450,24 ppm: 149,94 ppm)	QM + 2,6-DTBP (420,22 ppm: 180,45 ppm)	QM + 2,6-DTBP (387,3 ppm: 210,78 ppm)	QM + 2,6-DTBP (300,07 ppm: 298,71 ppm)
60	19,58	15,80	12,60	10,1	6,8	13,60	16,20
120	42,85	34,90	24,80	23,2	15,0	29,00	34,50
180	70,75	59,00	41,10	40,1	26,4	50,30	58,60
240	105,85	89,20	60,60	60,5	40,0	76,20	90,30
QM (%)	100,00	94,73	80,12	75,02	69,96	64,76	50,11
2,6-DTBP (%)	0,00	5,27	19,88	24,98	30,04	35,24	49,89

REIVINDICACIONES

1. Un método de inhibición de la polimerización de monómero aromático de vinilo que comprende añadir a dicho monómero una cantidad inhibidora de la polimerización eficaz de un compuesto que comprende

(A) un derivado de metida de quinona que tiene la fórmula

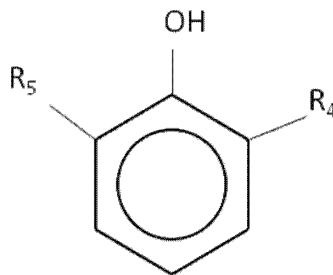


en la que:

R_1 y R_2 son independientemente H, alquilo C_4 a C_{18} ; cicloalquilo C_5 a C_{12} ; o fenilalquilo C_7 a C_{15} , y

R_3 es arilo, o arilo sustituido con alquilo C_1 a C_6 , alcoxi, hidroxi, nitro, amino, carboxi, o mezclas de los mismos; y

(B) un compuesto de fenol que tiene la fórmula



en la que R_4 y R_5 pueden ser iguales o diferentes y se eligen de alquilo C_1 - C_{20} , alcarilo C_1 - C_{30} y alcarilo C_1 - C_{30} sustituido; en el que se ponen en contacto de 1-10.000 ppm de A y B conjuntamente con dicho monómero aromático de vinilo, basado en 1 millón de partes de dicho monómero aromático de vinilo.

2. El método según la reivindicación 1, en el que la relación de peso de A con respecto a B es 90:10 a 10:90.

3. El método según la reivindicación 2, en el que dicho derivado de metida de quinona A) es 2,6-di-terc-butil-4-benciliden-ciclohexa-2,5-dienona.

4. El método según la reivindicación 3, en el que dicho compuesto de fenol B) es 2,6-di-terc-butilfenol.

5. El método según la reivindicación 1, en el que dicho monómero aromático de vinilo comprende monómero de estireno.

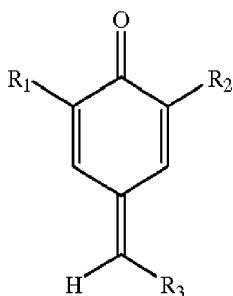
6. El método según la reivindicación 1, en el que la relación de peso de A:B es 70:30.

7. El método según la reivindicación 6, que comprende además la etapa de calentar dicho monómero de estireno.

8. El método según la reivindicación 6, que comprende además la etapa de destilar dicho monómero de estireno para eliminar impurezas del mismo.

9. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo que comprende un vehículo líquido y disuelto o disperso en él

A) un derivado de metida de quinona que tiene la fórmula

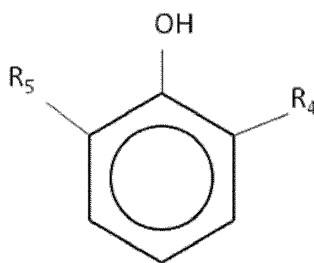


en la que:

R₁ y R₂ son independientemente H, alquilo C₄ a C₁₈; cicloalquilo C₅ a C₁₂; o fenilalquilo C₇ a C₁₅, y

5 R₃ es arilo, o arilo sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxi, hidroxi, nitro, amino, carboxi, o mezclas de los mismos; y

(B) un compuesto de fenol que tiene la fórmula



en la que R₄ y R₅ pueden ser iguales o diferentes y se eligen de alquilo C₁-C₂₀, alcarilo C₁-C₃₀ y alcarilo C₁-C₃₀ sustituido.

10 10. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 9, en la que A) y B) están presentes en una relación de peso de 90:10 a 10:90.

11. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 10, en la que dicho derivado de metida de quinona A) es 2,6-di-terc-butil-4-benciliden-ciclohexa-2,5-dienona.

15 12. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 11, en la que dicho compuesto de fenol B) es 2,6-di-terc-butilfenol.

13. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 11, en la que dicho vehículo líquido comprende un disolvente orgánico no polar y en la que A) y B) se disuelven ambos en dicho disolvente.

20 14. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 13, en la que dicho disolvente orgánico no polar comprende nafta aromática pesada o xileno.

15. Composición anti-polimerización de monómero aromático de vinilo según la reivindicación 9, que comprende además monómero de estireno.