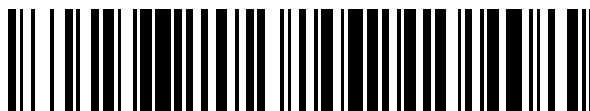


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 678 193**

51 Int. Cl.:

C08K 5/07 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2013 PCT/US2013/064857**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.05.2014 WO14066086**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2013 E 13849430 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.07.2018 EP 2912109**

54 Título: **Compuestos de quinona para la inhibición de la polimerización de monómeros**

30 Prioridad:

25.10.2012 US 201213660488

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

09.08.2018

73 Titular/es:

**BAKER HUGHES, A GE COMPANY, LLC (100.0%)
17021 Aldine Westfield
Houston, TX 77073, US**

72 Inventor/es:

**MO, HUA y
METZLER, ROGER D.**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 678 193 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

Compuestos de quinona para la inhibición de la polimerización de monómeros

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a la reducción o inhibición de la polimerización de monómeros, y más específicamente se refiere a la introducción en los monómeros de una cantidad efectiva de un aditivo para inhibir su polimerización.

10

Antecedentes

Los métodos industriales comunes para producir diversos compuestos que contienen funcionalidad vinílica tales como estireno, eteno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, acroleína, acrilonitrilo o compuestos aromáticos sustituidos con vinilo, normalmente incluyen procesos de separación y purificación tales como destilación para eliminar impurezas o subproductos no deseados. Sin embargo, la polimerización no deseada, especialmente durante procesos de purificación de monómeros tales como destilación, da como resultado la pérdida del producto monómero. Además, la pérdida de producción debido a la formación de polímeros en los equipos de proceso continúa causando problemas operativos para los que trabajan en la industria. En particular, el taponamiento de la tubería superior de la columna de destilación y el ensuciamiento o el taponamiento de los condensadores ha sido problemático. Por lo tanto, la industria ha buscado composiciones y métodos que sean menos peligrosos de manejar, que sean efectivos en múltiples fases y que reduzcan las pérdidas de producto y los problemas de producción.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

En consecuencia, se añaden aditivos, que se denominan inhibidores de la polimerización o retardantes de la polimerización, a los monómeros olefinicamente insaturados en general tan pronto como durante el proceso de preparación. Los inhibidores de la polimerización son, como su nombre indica, capaces de prevenir eficazmente la polimerización indeseada. Dado que la velocidad de reacción de los inhibidores de la polimerización es rápida, los inhibidores de la polimerización se consumen en un corto período de tiempo. El contenido del polímero aumenta rápidamente después de eso. Los retardantes de la polimerización, en cambio, pueden prevenir parcialmente la polimerización. La velocidad de polimerización aumenta lentamente. Por lo tanto, la polimerización se impide o se inhibe eficazmente durante un período de tiempo más largo, por ejemplo, 4 horas. Debido a la velocidad de reacción lenta, el retardante de la polimerización se consume significativamente más lentamente que los inhibidores de la polimerización. En general, los inhibidores de la polimerización se usan para inhibir la polimerización en condiciones de proceso normales, mientras que los retardantes de la polimerización se usan para disminuir las reacciones de polimerización durante unas condiciones de proceso anormales, tales como un apagado de emergencia. La presencia de inhibidores de la polimerización y retardantes de la polimerización en la producción de monómeros puede estar justificada.

Es bien sabido que la polimerización no deseable y costosa es un problema significativo durante la fabricación de diversos monómeros vinílicos, particularmente compuestos vinilaromáticos (por ejemplo, estireno, alfa-metilestireno y viniltolueno). En el pasado se han usado muchos tipos de inhibidores de la polimerización y retardantes de la polimerización para minimizar este problema. Los ejemplos de inhibidores de la polimerización que se han usado para controlar la formación de polímeros incluyen di-nitro-fenoles alquilsustituidos y nitrosifenoles dietilhidroxilamina, fenil-p-fenilendiaminas, terc-butil catecol y fenotiazina. Sin embargo, muchos de estos compuestos son difíciles de manejar, son caros y/o están fuertemente regulados con respecto a su efecto ambiental.

Por lo tanto, sería deseable si pudieran desarrollarse nuevos retardantes de la polimerización para inhibir y/o al menos inhibir parcialmente la velocidad de polimerización de monómeros y que también fueran rentables.

50

El documento EP-A-0.179.476 describe inhibidores de la polimerización y soluciones de monómeros inhibidos por polimerización.

55

Sumario

60

Se proporciona, en una forma, un método para inhibir la polimerización de monómeros introduciendo una cantidad eficaz de un aditivo para inhibir al menos parcialmente su polimerización. El aditivo puede ser o incluir un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos.

65

Preferiblemente, el aditivo incluye 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ) en combinación con 2,5-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,5 BQ).

70

En una realización alternativa, se proporciona una corriente de monómero tratado. La corriente de monómero tratado puede incluir, pero no están limitados a, monómeros polimerizables, y un aditivo en la misma para inhibir al menos parcialmente la polimerización de los monómeros dentro de la corriente de monómero. El aditivo comprende al

menos un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos:

5 El aditivo parece inhibir al menos parcialmente la polimerización de los monómeros polimerizables durante un período de tiempo.

Breve descripción de los dibujos

10 La FIG. 1 es un gráfico que ilustra el porcentaje de formación de polímero en comparación con la cantidad de tiempo que está presente cada retardante de la polimerización; y
La FIG. 2 es otro gráfico que ilustra el porcentaje de formación de polímero en comparación con la cantidad de tiempo que está presente cada retardante de la polimerización.

15 Descripción detallada

20 Se ha descubierto que la polimerización de monómeros puede reducirse o inhibirse al menos parcialmente introduciendo en los monómeros una cantidad efectiva de un aditivo. El monómero puede ser o incluir, pero no está limitado a, monómeros acrílicos y/o monómeros de vinilo; como alternativa, los monómeros pueden ser o incluir, pero no están limitados a, estireno, butadieno, isopreno, ácido acrílico, acetato de vinilo, acrilonitrilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de donde la polimerización de los monómeros tiende a ser problemática incluyen, pero no están limitados a, extremos ligeros, un fraccionador primario, gas de pirólisis y similares. El aditivo comprende al menos un primer compuesto como se define en la reivindicación 1. La prevención o inhibición se define en el presente documento para indicar que el aditivo puede suprimir o reducir la cantidad de polimerización total. Es decir, no es necesario que la polimerización se evite por completo para que los métodos y composiciones descritos en este documento se consideren eficaces, aunque la prevención completa es un objetivo deseable.

25 El aditivo incluye al menos un primer compuesto, seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos.

30 En una realización no limitante, el aditivo puede incluir adicionalmente un segundo compuesto, tal como, pero no limitado a, 2,6-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,6 BQ); 2,5-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,5 BQ); 4-sec-butil-2,6-di-terc-butilfenol; y combinaciones de los mismos. El segundo compuesto se puede usar en combinación con el primer compuesto, de modo que la relación entre el primer compuesto y el segundo compuesto dentro del aditivo se basa en el peso y puede variar de una relación de 1:1 de forma independiente a una relación de 1:5, como alternativa de aproximadamente una relación de 1:1 de forma independiente a aproximadamente una relación de 1:3. El primer compuesto, es decir, los compuestos como se definen en la reivindicación 1, y el segundo compuesto se clasifican como "retardantes de la polimerización" para los fines de los métodos descritos. Como se usa en el presente documento con respecto a un intervalo, "de forma independiente" significa que cualquier umbral inferior puede usarse junto con cualquier umbral superior para proporcionar un intervalo alternativo adecuado.

40 El primer compuesto y/o el segundo compuesto, es decir, los retardantes de la polimerización, pueden inhibir o reducir al menos parcialmente la velocidad de polimerización de los monómeros durante aproximadamente 0,25 horas de forma independiente a aproximadamente 4 horas a 375 ppm, como alternativa de aproximadamente 0,25 horas de forma independiente a aproximadamente 3 horas, o de aproximadamente 0,5 horas de forma independiente a aproximadamente 2 horas. El "primer compuesto" y el "segundo compuesto" se usan en este documento para diferenciar entre los dos tipos de compuestos. Los términos "primero" y "segundo" se utilizan en este contexto como descriptores y no están destinados a limitar los compuestos a un orden de uso particular; estos compuestos se pueden añadir a los monómeros en cualquier orden. Dicho de otra manera, el 'primer compuesto' puede añadirse después del 'segundo compuesto', y viceversa.

50 Los métodos descritos se consideran exitosos si el aditivo inhibe más de la polimerización de monómero que lo que ocurriría en ausencia del aditivo. Como alternativa, se obtiene éxito si la mayoría de la polimerización de monómeros se inhibe al menos parcialmente, de aproximadamente el 90 % de forma independiente a aproximadamente el 99,9 %, o de aproximadamente el 96 % de forma independiente a aproximadamente el 99 % en otra realización no limitante.

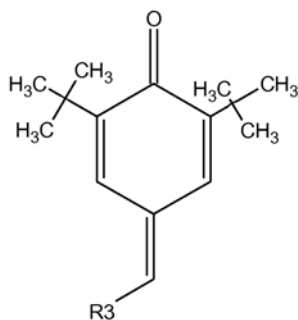
60 El aditivo puede incluir además un inhibidor de la polimerización conocido, tal como, pero no limitado a, un nitróxido, una hidroxilamina, una quinona metida, derivados de fenilendiamina, un fenol impedido y combinaciones de los mismos. El nitróxido puede ser o incluir 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxilo (TEMPO); 4-OXOTEMPO; 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina; 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona; 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-2-acetato; 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidin-4-il-2-etilhexanoato; y combinaciones de los mismos.

65 La hidroxilamina puede ser o incluir hidroxilaminas sustituidas con al menos un grupo alquilo, arilo o alquilarilo que incluyen, pero no se limitan necesariamente a N-etilhidroxilamina (EHA); N,N'-dietilhidroxilamina (DEHA); N-etil-N-35 metilhidroxilamina (EMHA); N-isopropilhidroxilamina (IPHA); N,N'-dibutilhidroxilamina (DBHA); N-amilhidroxilamina (AHA); N-fenilhidroxilamina (PHA); y combinaciones de las mismas.

La fenilendiamina puede estar sustituida con al menos un grupo alquilo, grupo arilo, grupo alquilarilo y combinaciones de los mismos. Los ejemplos no limitantes de derivados de fenilendiamina que pueden usarse incluyen, pero no se limitan a, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-di-fenil-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N-fenil-p-fenilendiamina y combinaciones de los mismos.

5

El compuesto (1) tiene la fórmula general:



10 en la que R3 se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene un heteroátomo, un grupo arilo que tiene un heteroátomo y combinaciones de los mismos. El heteroátomo puede ser o incluir, pero no está limitado a, azufre, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos.

15 El inhibidor de la polimerización puede usarse junto con el primer compuesto, o el inhibidor de la polimerización puede ser parte de un aditivo que incluye el primer compuesto y el segundo compuesto. Cuando el primer compuesto y/o el segundo compuesto se combinan con el inhibidor de la polimerización, la polimerización de los monómeros se puede inhibir al menos temporal y/o parcialmente en otra realización no limitante. La relación entre el retardante(s) de la polimerización, es decir, el primer compuesto, o la combinación del primer compuesto y el segundo compuesto, y el inhibidor de la polimerización puede basarse en el peso y el intervalo de 1:1 a 1:10, y como alternativa de aproximadamente 1:1 de forma independiente a aproximadamente 1:5.

20 El aditivo se puede dispersar en un medio dispersante de vehículo líquido adecuado o disolvente de alquilo y aromático, tal como, pero no limitado a, nafta aromática pesada, etilbenceno, xileno, estireno, disolvente parafínico y combinaciones de los mismos. La cantidad del disolvente utilizado con el aditivo puede tener una relación basada en el peso que varía de aproximadamente una relación de 100:1 de forma independiente a aproximadamente una relación de 2:1, como alternativa de aproximadamente una relación de 20:1 de forma independiente a aproximadamente una relación de 2:1.

30 El aditivo se puede añadir directamente a la corriente de monómero mediante inyección directa a la bomba de succión o por el grifo durante el proceso de destilación, purificación y/o fraccionamiento. Como alternativa, el aditivo se puede añadir al equipo utilizado para fines de destilación, purificación y/o fraccionamiento. En una realización no limitante, el aditivo puede inyectarse en la alimentación, el reflujo, y/o el circuito de la caldera de forma continua, o el aditivo puede inyectarse aproximadamente cada 0,5 horas a aproximadamente 1 hora en una realización alternativa. La cantidad efectiva del aditivo puede variar de 0,01 ppm de forma independiente a aproximadamente 10.000 ppm, de manera alternativa de aproximadamente 1 ppm de forma independiente a aproximadamente 5000 ppm, o de aproximadamente 1 ppm de forma independiente a aproximadamente 1200 ppm.

40 La invención se describirá con más detalle con respecto a los siguientes ejemplos que no pretenden limitar la invención, sino más bien ilustrar las diversas realizaciones.

40

Ejemplo 1

45 Se realizó una prueba de goma donde se utilizó la prueba de goma convencional inducida por calor. Se analizaron 300 ppm de cada retardante de la polimerización en una muestra de estireno fresco al 25 % en tolueno. Las muestras se calentaron a 100 °C durante 4 horas. Después del calentamiento, las muestras se enfriaron a temperatura ambiente y se evaporaron en un entorno de nitrógeno caliente. El porcentaje de reducción del polímero se determinó mediante la siguiente ecuación:

50

$$\text{Reducción de polímeros (\%)} = \frac{[\text{blanco} - \text{goma}]}{\text{blanco}} * 100.$$

Los retardantes de la polimerización redujeron la formación de polímero en al menos un 99 %, como se muestra en los resultados en la Tabla 1 a continuación.

TABLA 1. Prueba de goma con diferentes derivados de quinona

Muestras	Goma (mg)	Reducción de polímeros (%)
Blanco	800	0
2,6 BQ *	2,3	99,7
2,5 BQ *	1,5	99,8
3,5 BQ	2,4	99,7

* Muestras comparativas

5 Ejemplo 2

La prueba cinética se realizó en muestras de estireno no inhibidas en presencia de los retardantes de la polimerización indicados en la FIG. 1. El gráfico en la FIG. 1 ilustra la comparación del porcentaje de formación de polímero en un cierto período de tiempo con/sin la presencia de un retardante de la polimerización individual. Unos 20 ml de monómero de estireno preparado recientemente que contenía 375 ppm de retardante de la polimerización se desgasificó y se calentó a 100 °C. Se utilizó como blanco 20 ml de monómero de estireno preparado recientemente sin ningún retardante. En cierto momento, la muestra se retiró del calor. La muestra se enfrió. Los polímeros de estireno se precipitaron mediante la adición de 30 ml de metanol. El polímero se filtró, se secó y se pesó. El porcentaje de formación de polímero se calculó en base a la siguiente ecuación:

15

$$\% \text{ polímero} = \text{polímero de estireno/peso inicial de estireno} \times 100$$

Como se muestra en la FIG. 1, las benzoquinonas ralentizaron la formación de polímero en comparación con el estireno no inhibido sin la adición de benzoquinona. La 3,5 BQ disminuyó la formación de los polímeros de estireno durante la mayor cantidad de tiempo, que fue de aproximadamente 4 horas.

20

Ejemplo 3

La prueba cinética se realizó en muestras de estireno no inhibidas en presencia de los retardantes e inhibidores de la polimerización indicados en la FIG. 2. El gráfico en la FIG. 2 ilustra el porcentaje de formación de polímero en comparación con la cantidad de tiempo que estuvo presente cada retardante de la polimerización. Una muestra de 20 ml de estireno fresco con 50 ppm de retardantes se desgasificó y se calentó a 100 °C. En un cierto momento, la muestra se retiró del calor y se enfrió. Los polímeros de estireno se precipitaron mediante la adición de 30 ml de metanol. El porcentaje de formación de polímero se calculó basándose en la misma fórmula que se observó en el EJEMPLO 2. Como se muestra en la FIG. 2, las benzoquinonas ralentizaron la formación del polímero en comparación con el estireno no inhibido sin el retardante de la polimerización añadido al mismo.

25

30

En la memoria descriptiva anterior, la invención se ha descrito con referencia a realizaciones específicas de la misma, y se ha descrito que es eficaz para proporcionar métodos y composiciones para inhibir al menos parcialmente la polimerización de monómeros introduciendo en los monómeros una cantidad efectiva de un aditivo. Sin embargo, será evidente que se pueden realizar diversas modificaciones y cambios sin apartarse del alcance más amplio de la invención como se establece en las reivindicaciones adjuntas. En consecuencia, la memoria descriptiva debe considerarse en un sentido ilustrativo más que restrictivo. Por ejemplo, se espera que los monómeros, retardantes de la polimerización, inhibidores de la polimerización y disolventes específicos que caen dentro de los parámetros reivindicados, y las proporciones o dosificaciones específicas, pero no específicamente identificados o probados en una composición o método particular, estén dentro del alcance de esta invención.

35

40

La presente invención puede comprender adecuadamente, consistir o consistir esencialmente en los elementos desvelados y puede ponerse en práctica en ausencia de un elemento no desvelado. Por ejemplo, el método puede consistir o consistir esencialmente en inhibir la polimerización de monómeros introduciendo en los monómeros una cantidad efectiva de un aditivo, donde el aditivo incluye al menos un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos. La composición puede ser una corriente de monómero tratado que consiste en o está constituida esencialmente por monómeros polimerizables, y un aditivo en la misma para inhibir al menos parcialmente la polimerización de los monómeros dentro de la corriente de monómero, donde el aditivo incluye al menos un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos.

45

50

Las palabras "que comprende" y "comprende", tal como se utilizan a lo largo de las reivindicaciones, deben interpretarse en el sentido de "que incluyen pero no se limitan a" e "incluyen pero no se limitan a", respectivamente.

55

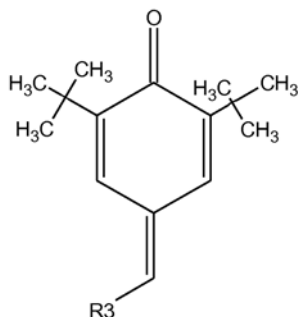
REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la polimerización de monómeros que comprende introducir en los monómeros una cantidad efectiva de un aditivo para reducir la velocidad de polimerización, en el que el aditivo comprende al menos un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el aditivo comprende además un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,6-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,6 BQ); 2,5-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,5 BQ); 4-sec-butil-2,6-di-terc-butilfenol; y combinaciones de los mismos.

3. El método de la reivindicación 2, en el que la relación entre el primer compuesto y el segundo compuesto se basa en el peso y varía de 1:1 a 1:5.

4. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el aditivo comprende además un inhibidor de la polimerización seleccionado del grupo que consiste en un nitróxido, una hidroxilamina, fenilendiamina, fenol impedido, compuesto (1) y combinaciones de los mismos; en el que el compuesto (1) es:



y en la que R3 se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo arilo, un grupo alquilo que tiene un heteroátomo, un grupo arilo que tiene un heteroátomo y combinaciones de los mismos; en el que el heteroátomo se selecciona del grupo que consiste en azufre, nitrógeno, oxígeno y combinaciones de los mismos.

5. El método de la reivindicación 4, en el que la relación entre el primer compuesto y el inhibidor de la polimerización se basa en el peso y varía de una relación de 1:1 a una relación de 1:10.

6. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el grupo alquilo de R1 o R2 tiene de un carbono a veinte átomos de carbono.

7. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la cantidad efectiva del aditivo varía de 0,01 ppm a 10.000 ppm.

8. El método de la reivindicación 1, 2 o 3, en el que el monómero se selecciona del grupo que consiste en un estireno, un butadieno, un isopreno, ácido acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo y combinaciones de los mismos.

9. Una corriente de monómero tratada que comprende:

monómeros polimerizables; y
un aditivo en la mismo para reducir la velocidad de polimerización de los monómeros polimerizables dentro de la corriente de monómero; en el que el aditivo comprende al menos un primer compuesto seleccionado entre 3,5-di-terc-butil-1,2-benzoquinona (3,5 BQ), 3,5-di-metil-1,2-benzoquinona, 3,6-di-terc-butil-1,2-benzoquinona y combinaciones de los mismos.

10. La corriente de monómero tratada de la reivindicación 9, en la que el aditivo comprende además un segundo compuesto seleccionado del grupo que consiste en 2,6-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,6 BQ); 2,5-di-terc-butil-1,4-benzoquinona (2,5 BQ); 4-sec-butil-2,6-di-terc-butilfenol; y combinaciones de los mismos.

11. La corriente de monómero tratada de la reivindicación 10, en la que la relación entre el primer compuesto y el segundo compuesto se basa en el peso y varía de una relación de 1:1 a una relación de 1:5.

12. La corriente de monómero tratada de la reivindicación 9, 10 u 11, en la que la cantidad efectiva del aditivo varía de 0,01 ppm a 10.000 ppm.

13. La corriente de monómero tratada de la reivindicación 9, 10 u 11, en la que el monómero se selecciona del grupo que consiste en un estireno, un butadieno, un isopreno, ácido acrílico, acrilonitrilo, acetato de vinilo y combinaciones de los mismos.

Experimento cinético (100% de monómero de estireno, 100 °C)
(375 ppm de inhibidor)

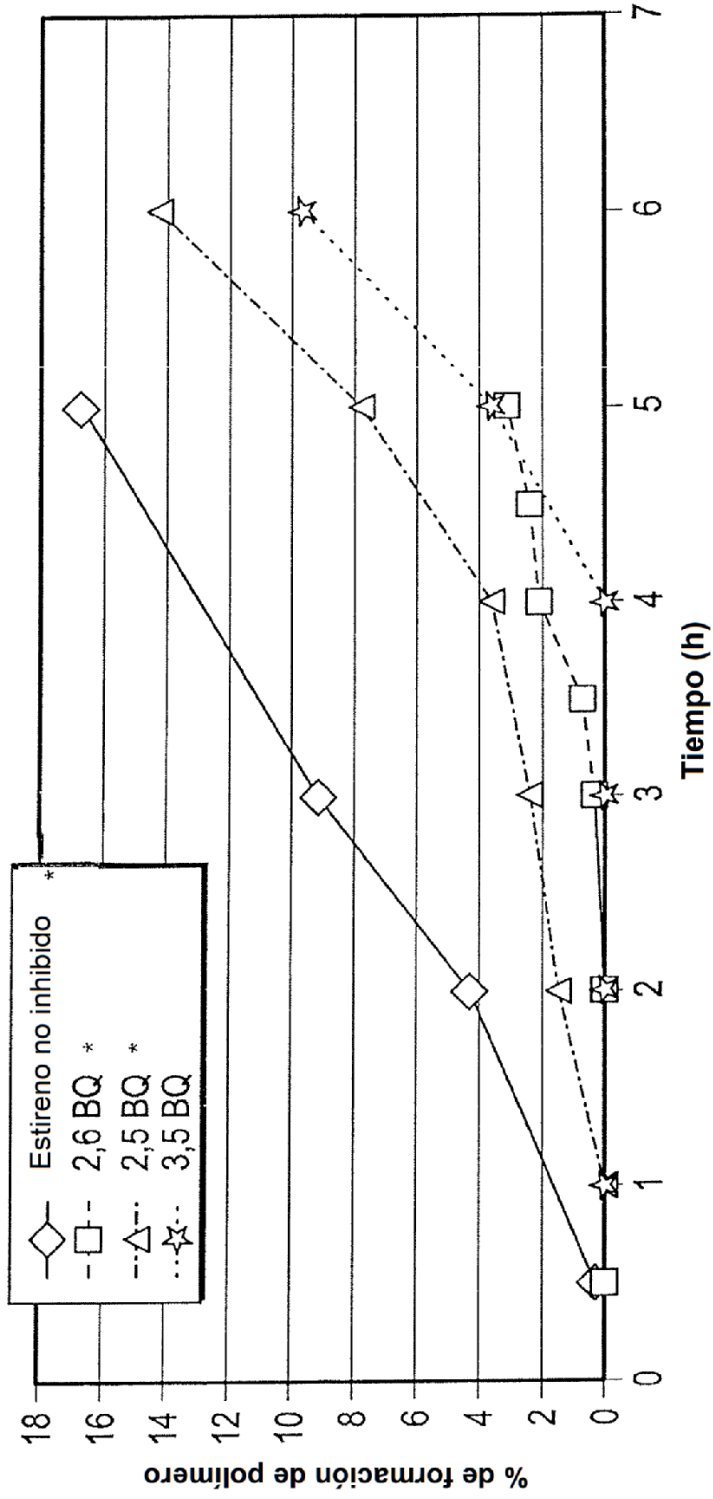


FIG. 1

* comparativo

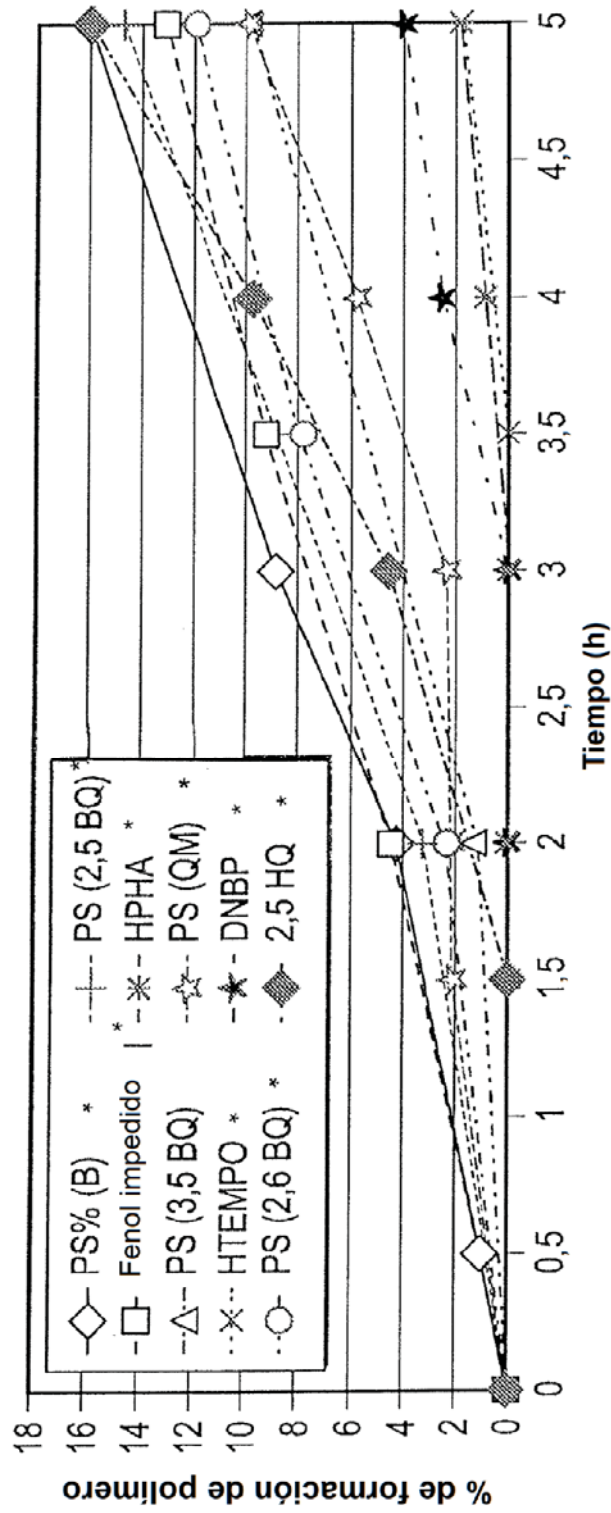


FIG. 2

* comparativo