

28 SEP. 1963

Pos- 3365 Asahi



289565

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 2 de julio de 1963, con el núm. 289.565

en

ESPAÑA

por VEINTE años

a nombre de ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISEA, entidad japonesa, establecida en 25-1, Dojimahamadori-1-chome, Kita-ku, Osaka, Japón, por:

"METODO PARA INHIBIR LA POLIMERIZACION DE COMPUESTOS ORGANICOS POLIMERIZABLES NO SATURADOS"

Este invento se refiere a un método para inhibir la polimerización de monómeros orgánicos insaturados polimerizables.

Es bien sabido que los monómeros orgánicos insaturados polimerizables se desnaturalizan cuando se transportan o cuando están almacenados a altas temperaturas o cuando se someten a temperaturas elevadas tales como las que se presentan al destilar los monómeros.

Es bien sabido también que se añaden estabilizadores a los monómeros para evitar dicha desnaturalización. Sin





zona.

Los compuestos de estabilizadores pueden emplearse en una cantidad tal como entre 0,5 y 2.000 ppm., preferiblemente entre 1-50 ppm.

No producen influencias desfavorables cuando los monómeros que tienen los estabilizadores se someten a polimerización en presencia de catalizadores de tipo redox o peróxido.

### Ejemplo 1

10

Para demostrar la eficacia de los inhibidores presentes en comparación con otros inhibidores conocidos, se realizó un ensayo en el que se sometió acrilonitrilo conteniendo los inhibidores que se querían comparar a la prueba de la bomba de oxígeno, que se emplea corrientemente para determinar la estabilidad de la gasolina en presencia de oxígeno a presiones elevadas. Este ensayo se realizó de la manera siguiente:

20 Empleando una probeta graduada, medir 25 ml. de acrilonitrilo conteniendo el inhibidor en el recipiente de vidrio para reacción a presión. Colocar este recipiente en la bomba de acero inoxidable conectada con un manómetro registrador de presión y cerrar la bomba fuertemente. Añadir oxígeno a una presión de 7 kg./cm<sup>2</sup>. man. a temperatura ambiente. Colocar la bomba en un baño de vapor y anotar las características de presión a lo largo de un período de 4 horas.

30 A medida que se va calentando la bomba, la presión irá aumentando gradualmente hasta alcanzar 9,8 kg/cm<sup>2</sup>. man. Si la muestra es potencialmente inestable, la presión des-

289565



28

donde X representa un átomo de azúfre o de oxígeno. se mezclan para dar compuestos orgánicos insaturados polimerizables.

Los presentes compuestos orgánicos insaturados polimerizables son acrilonitrilo y sus compuestos sustituidos por alcohol, p. ej. metacrilonitrilo, dimetilacrilonitrilo, etc; ácido acrílico y sus compuestos sustituidos por alcohol, p.ej. ácido metacrílico, ácido estacrílico, etc.; y ésteres alcohólicos de dichos ácidos, p.ej. metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, etc.; y amidas de dichos ácidos, p. ej. acrilamida, metacrilamida, etc; extremo y sus compuestos sustituidos por alcohol, p.ej.. p-metilestireno, etc.; ésteres vinílicos, p.ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, etc.; haluros de vinilo y de vinilideno, p.ej., cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, etc, compuestos vinílicos conteniendo grupos de ácido sulfónico, p.ej. ácido vinilsulfónico, ácido metalilsulfónico, ácido p-estirenosulfónico, etc.; compuestos vinílicos conteniendo 1 átomo de nitrógeno básico, p.ej., 2-metil-5-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y metacrilato de N-N-dietilaminoetilo.

Los compuestos que han de añadirse abarcan acetona-tiosemicarbazona, acetaldehidotiosemicarbazona, acetofenotiosemicarbazona, acetiltiosemicarbazida, feniltiosemicarbazida, formiltiosemicarbazida, carbaminiltiosemicarbazida, tiosemicarbazida, acetonasemicarbazona, acetaldehidosemicarbazona, acetofenonasemicarbazona, acetilsemicarbazida, semicarbazida, fenilsemicarbazida y yononasemicarba-

280565



pués de nivelación. caerá; luego, aumentará rápidamente y el acrilonitrilo se convertirá en un polímero sólido. Si no se observa ninguna caída brusca de presión y si no se forma polímero sólido durante el período de ensayo de 4 horas, se considera que el inhibidor es satisfactorio.

El ensayo anterior se aplicó a acrilonitrilo que contenía los inhibidores siguientes. Butil(terciario)-catecol, monometiléter de hidroquinona, tiosemicarbazida, acetaldehidotiosemicarbazona, acetонатiosemicarbazona, acetofenonatiosemicarbazona, semicarbozida, acetonasemicarbazona, acetaldehidosemicarbazona. La tabla que se indica a continuación da las concentraciones así como el efecto producido sobre el acrilonitrilo.

Comparación de inhibidores

15	Butil(terciario)-catecol	100 ppm., muestra polimerizada.
	Monometiléter de hidroquinona	10 ppm., muestra polimerizada.
	Monometiléter de hidroquinona	20 ppm., no se formó polímero.
	Tiosemicarbazida	5 ppm., no se formó polímero.
20	Acetaldehidotiosemicarbazona	4 ppm., no se formó polímero.
	Acetonatiosemicarbazona	4 ppm., no se formó polímero.
	Acetofenonatiosemicarbazona	4 ppm., no se formó polímero.
	Semicarbazida	8 ppm., no se formó polímero.
	Acetonasemicarbazona	8 ppm., no se formó polímero.
25	Acetaldehidosemicarbazona	8 ppm., no se formó polímero.

Los datos anteriores indican que los inhibidores presentes son efectivos a menores concentraciones que los inhibidores corrientes de las técnicas empleadas hasta ahora. Además, de esta superioridad en el sentido de que la canti-

280535



dad de inhibidores que se necesita es menor, los inhibidores presentes poseen la ventaja adicional de que la formación de color es despreciable. Además de por la prueba de estabilidad acelerada indicada arriba, realizada en presencia de oxígeno a temperaturas elevadas y altas presiones, se ha encontrado que los inhibidores presentes son eficaces en el almacenamiento prolongado bajo condiciones atmosféricas normales.

Se preparó fibra acrílica polimerizando acrilonitrilo (conteniendo el inhibidor), sin eliminar el inhibidor, disolviendo en ácido nítrico de 55-80 %. La estabilidad térmica en la blancura de las fibras acrílicas así preparadas fué muy buena y la formación de color fué despreciable.

#### Ejemplo 2

Para demostrar la eficacia de los inhibidores presentes en comparación con otro inhibidor conocido se realizó en ensayo en el que ésteres acrílicos, tal como acrilato de metilo, acrilato de etilo y acrilato de butilo, y ésteres metacrílicos tal como metacrilato de metilo conteniendo los inhibidores que se querían comparar, se sometieron a un ensayo de viscosidad realizado como sigue:

En un matraz Erlenmeyer de 100 c.c., se disuelve un inhibidor y 0,025 gr. de 2,2'-azobisisobutironitrilo en 60 gr. de éster acrílico o éster metacrílico. Este matraz se coloca en un termostato mantenido a 60° C. La viscosidad de muestras de 5 c.c. tomadas a intervalos fijados del matraz se mide con un viscosímetro Ostwald. Cuando la visco-

280565



28  
 sidad deja de subir bruscamente al cabo de 6 horas, se considera que el inhibidor es efectivo.

5 El ensayo anterior se aplicó a acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y metacrilato de metilo conteniendo los siguientes inhibidores:

- Monometiléter de hidroquinona
- Tiosemicarbazida
- Acetonatiosemicarbazona
- 10 Acetiltiosemicarbazida
- Semicarbazida
- Acetonasemicarbazona
- Fenilsemicarbazida
- Acetaldehidotiosemicarbazona

15 La tabla que se indica a continuación muestra las concentraciones, así como el efecto sobre los ésteres acrílicos y los ésteres metacrílicos.

COMPARACION DE INHIBIDORES

20	Monómeros	Inhibidores	Concentraciones de inhibidores (p.p.m.)	Período inhibido (horas)
	Acrilato de metilo	Hidroquinonamonometiléter	50	2
	Acrilato de metilo	Hidroquinonamonometiléter	300	más de 6
	Acrilato de metilo	Tiosemicarbazida	30	"
25	Acrilato de metilo	Acetonatiosemicarbazona	25	"
	Acrilato de etilo	Acetonatiosemicarbazona	30	"
	Acrilato de butilo	Acetiltiosemicarbazida	35	"
	Metacrilato de metilo	Tiosemicarbazida	30	"
	Metacrilato de metilo	Semicarbazida	40	"
30	Metacrilato de metilo	Acetonasemicarbazona	40	"
	Metacrilato de metilo	Fenilsemicarbazida	40	"
	Metacrilato de metilo	Acetaldehidotiosemicarbazona	40	"



Los datos anteriores indican que los inhibidores presentes son efectivos a concentraciones menores que los inhibidores corrientes de las técnicas hasta ahora utilizadas. Además de esta superioridad en el sentido de que la cantidad de inhibidores necesaria es menor, los presentes inhibidores tienen la ventaja adicional de que el color formado es despreciable. Por otra parte, además de el ensayo de estabilidad acelerado indicado arriba, se ha encontrado que los presentes inhibidores son efectivos en el almacenamiento prolongado bajo condiciones atmosféricas normales.

### Ejemplo 3

Se investigó la eficacia de los inhibidores presentes. Los monómeros a los cuales se habían añadido los inhibidores pesaban 100 gr., respectivamente, y se dejaron en reposo bajo presión atmosférica, a temperatura ambiente, durante un año, excepto para cloruro de vinilo que se dejó en una bomba durante un año, con el fin de observar los cambios de viscosidad, así como los del aspecto.

289565



Tabla

	Monómeros	Inhibidores	Conc. p.p.m.	Viscosidad	Aspecto
	Acrilonitrilo	Tiosemicarbazida	30	Inalterada	Inalterado
5	Metacrilonitrilo	Acetonatiosemicarbazona	30	"	"
	Acido acrílico	Acetiltiosemicarbazida	30	"	"
	Acido metacrílico	Semicarbazida	40	"	"
10	Acido etacrílico	Acetonasemicarbazona	40	"	"
	Metacrilato de metilo	Acetaldehidosemicarbazona	40	"	"
	Metacrilato de etilo	Acetaldehidotiosemicarbazona	30	"	"
	Metacrilato de butilo	Fenilsemicarbazida	40	"	"
15	Acrilato de metilo	Acetonatiosemicarbazona	30	"	"
	Acrilato de etilo	Tiosemicarbazida	30	"	"
	Acrilato de propilo	Acetonasemicarbazona	40	"	"
20	Acrilato de butilo	Acetaldehidosemicarbazona	40	"	"
	Estireno	Acetonatiosemicarbazona	30	"	"
	p-metiltireno	Semicarbazida	40	"	"
25	Acetato de vinilo	Acetaldehidotiosemicarbazona	30	"	"
	Cloruro de vinilo	Acetaldehidosemicarbazona	40	"	"
	Cloruro de vinilideno	Semicarbazida	40	"	"
	Acido vinilsulfónico	Fenilsemicarbazida	40	"	"

30

289565



.../... (Continuación de la Tabla)

	Acido metililsulfónico	Acetonatiosemicarbazona	30	"	"
	Acido p-estirenosulfónico	Tiosemicarbazida	30	"	"
5	2-metil-5-vinil-piridina	Tiosemicarbazida	30	"	"
	4-vinilpiridina	Acetaldehidotiosemicarbazona	30	"	"
	N,N-dimetilamino-etil-metacrilato	Semicarbazida	40	"	"

10                    Se observará por la Tabla anterior que basta una cantidad menor de los inhibidores presentes que de los corrientes para estabilizar los diversos monómeros orgánicos polimerizables. Además, los presentes inhibidores no comunican en absoluto nada de color a los monómeros.

15                    Esta solicitud que corresponde a la presentada en Japón, con fecha 13 de septiembre de 1962, bajo el número 39.410/62. 10 noviembre 1962 núm. 50472/62. 10 noviembre 1962 núm. 50.473/62. 30 enero 1963 núm. 3286/63 y 10 abril 1963 núm. 17.627/63. se acoge a los beneficios del artículo

20                    51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

25                    Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

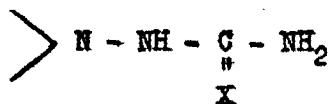
30                    1º.- Método para inhibir la polimerización de com-

000005



puestos orgánicos polimerizables no saturados que comprenden el añadirles compuestos inhibidores que tienen la fórmula general

5  
.  
.



10

en donde X está seleccionada del grupo formado por átomos de azufre y oxígeno, siendo suficiente una cantidad de este último compuesto para inhibir la polimerización de los compuestos anteriores.

15

2º.- Un método de acuerdo con el punto 1 en el que los compuestos no saturados se seleccionan del grupo formado por acrilonitrilo y sus compuestos sustituidos por alcohol inferior.

20

3º. - Un método de acuerdo con el punto 1 en el que los compuestos no saturados se seleccionan del grupo formado por compuestos de ácido acrílico sustituidos por alcohol inferior, ésteres de alcohol inferior del ácido y amidas del ácido.

25

4º. - Un método de acuerdo con el punto 1 en el que los compuestos no saturados se seleccionan del grupo formado por estireno y sus compuestos sustituidos por alcohol inferior.

30

5º. - Un método de acuerdo con el punto 1 en el que los compuestos no saturados se seleccionan del grupo formado por ésteres vinílicos, haluros de vinilo, haluros de vinilideno, compuestos de vinilo que contienen grupos de ácidos sulfónico y compuestos de vinilo que contienen átomos de nitrógeno básico.

280565



62. - Un método de acuerdo con el punto 1 en el que el compuesto es un miembro seleccionado del grupo formado por acetонатiosemicarbazona, acetaldehidotiosemicarbazona, acetofenонатiosemicarbazona, acetiltiosemicarbazida, feniltiosemicarbazida, formiltiosemicarbazida, carbaminiltiosemicarbazida, tiosemicarbazida, e ionонатiosemicarbazona.

72. - Un método de acuerdo con el punto 1 en que el compuesto es un miembro seleccionado del grupo formado por acetonasemicarbazona, acetaldehidosemicarbazona, acetofenonasemicarbazona, acetilsemicarbazida, fenilsemicarbazida, iononasemicarbazona y semicarbazida.

82. - Un método para estabilizar el acrilonitrilo que consiste en añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetонатiosemicarbazona.

92. - Un método para estabilizar el acrilonitrilo que comprende el añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de tiosemicarbazida.

102. - Un método para estabilizar acrilonitrilo que consiste en añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetaldehidotiosemicarbazona.

112. - Un método para estabilizar el acrilato de metilo que comprende el añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetонатiosemicarbazona.

122. - Un método para estabilizar el acrilato de metilo que comprende el añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de tiosemicarbazida.

132. - Un método para estabilizar el acrilato de metilo que consiste en añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetaldehidotiosemicarbazona.

142. - Un método para estabilizar el metacrilato de me-

283505



28

tilo que consiste en añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetato de tiosemicarbazona.

15º.- Un método para estabilizar el metacrilato de metilo que consiste en añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de tiosemicarbazida.

16º. - Un método para estabilizar el metacrilato de metilo que comprende el añadirle de 0,5 a 2.000 p.p.m. de acetaldehidotiosemicarbazona.

17º.- Un método de acuerdo con el punto 1 en el que se añaden de 1 a 50 p.p.m. de los compuestos al compuesto no saturado.

18º. - Método para inhibir la polimerización de compuestos orgánicos polimerizables no saturados.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

28 SEP. 1953

P.A.

Albano de Elizaburu  
Por Poder.

289565

MIC/