



19	ES	11	NUMERO	10	AI
		21	447645		
		22		FECHA DE PRESENTACION	

(Case B.2126)

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:		
31 NUMERO	32 FECHA	33 PAIS
23091 A/75	7 Mayo 1975	Italia
37 FECHA DE PUBLICIDAD	38 CLASIFICACION INTERNACIONAL	39 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08F	
34 TITULO DE LA INVENCION		
"METODO PARA INHIBIR LA POLIMERIZACION DE ACIDO ACRILICO"		
35 SOLICITANTE (S)		
MONTEDISON S.p.A.		
DOMICILIO DEL SOLICITANTE		
MILAN (Italia)		
36 INVENTOR (ES)		
Lamberto Roberti Mario Modena Giancarlo Battiston		
37 TITULAR (ES)		
MONTEDISON S.p.A.		
38 REPRESENTANTE		
D. JAIME ISERN CUYAS, Agente Oficial de la Propiedad Industrial		

MEMORIA DESCRIPTIVA

El presente invento se refiere a un procedimiento para inhibir la polimerización del ácido acrílico.

5. Actualmente es bien conocida una amplia gama de compuestos para inhibir la polimerización del ácido acrílico, en particular durante las operaciones de recuperación y purificación del ácido bruto obtenido mediante oxidación de acroleína o propileno. Estos compuestos como la hidroquinona, la fenotiacina, las arilaminas, las arilfosfinas, etc.,
10. utilizados solos, tienen una actividad relativamente baja frente al radical acrílico. Sin embargo, su actividad aumenta considerablemente cuando se utilizan en combinación con oxígeno o aire en proporciones apreciables que oscilan del 1% al 10% en volumen de O_2 con respecto al ácido acrílico en fase vaporosa.
15.

El empleo de aire o gas incondensable en los procesos de destilación genera diversos inconvenientes entre los que se encuentra una considerable pérdida de producto con el dragado y la necesidad de sobredimensionar el equipo.

20. El objeto del invento es el de proporcionar un inhibidor que desarrolle una pronunciada actividad inhibidora de la polimerización del ácido acrílico en ausencia de oxígeno o de aire.

25. Así pues, el presente invento consiste en un procedimiento para inhibir la polimerización del ácido acrílico, que se caracteriza porque se adiciona al monómero un inhibidor de la clase de los compuestos nitroso-aromáticos y en particular de las N-nitrosodiarilaminas,

Según este invento pueden utilizarse N-nitrosoari-
laminas estables, o sea: N-nitrosodifenilamina, N-nitrosofe-
nilnaftilamina, N-nitrosodinaftilamina, etc., o compuestos
nitrosos estables con el grupo NO enlazado directamente al
5. núcleo aromático, tal como: nitrosobenzol, alfa-nitroso-beta-
-naftol, p-nitroso-difenilamina, l-nitroso-4-naftilamina.

Una de las ventajas del procedimiento según este
invento radica en el hecho de que los compuestos utilizados
según este invento desarrollan una reactividad considerable
10. frente al radical monómero aún en presencia de discretas can-
tidades de un iniciador de polimerización y además, siendo
muy estables, pueden utilizarse también para destilaciones de
ácido acrílico a una temperatura superior (150°C).

En consideración a la baja volatilidad de los con-
15. puestos nitrosos antes indicados, mediante simple destilación
puede obtenerse fácilmente ácido acrílico exento de inhibidor
a partir del propio ácido adicionado con inhibidor.

La actividad extraordinariamente elevada de los con-
puestos según este invento permite que puedan utilizarse en
20. casos prácticos de estabilización del ácido acrílico, en con-
centraciones muy bajas comprendidas entre 1 y 200 ppm, más
particularmente en concentraciones comprendidas entre 10 y 50
ppm.

Los ejemplos que se exponen a continuación se ofre-
25. cen tan solo para ilustrar las características de los inhibi-
dores de este invento, sin que en modo alguno limiten sus po-
sibilidades de aplicación.

EJEMPLO 1.

Se onvasó en viales de vidrio ácido acrílico puro,
destilado, adicionado con 200 ppm de N-nitroso-difenilamina

5. en calidad de inhibidor de polimerización. Los viales, después de llenados, se vaciaron del aire y lavaron tres veces con nitrógeno muy puro; luego se cerraron y se sumergieron en un baño termostáticamente controlado y estabilizado a $100^{\circ} \pm 0,1^{\circ}C$.

De modo análogo se prepararon viales conteniendo ácido acrílico sin inhibidor.

Las muestras sin inhibidor polimerizaron por completo al cabo de solo 5 minutos.

10. Las que contenían N-nitroso-difenilamina resultaron perfectamente limpias al cabo de 18 horas.

EJEMPLO 2

15. Se cargaron viales como en el ejemplo 1, y después de lavados, se introdujo aire en éstos en una cantidad tal que se obtuviera un contenido en oxígeno igual a $0,0574 \cdot 10^{-3}$ moles/litro de ácido acrílico.

20. Después de tratamiento a $100^{\circ}C$ durante 16 horas el contenido de los viales apareció perfectamente limpio. Operando bajo las mismas condiciones, pero en ausencia de N-nitrosodifenilamina, al cabo de 12 minutos resultó totalmente polimerizado el contenido de los viales.

EJEMPLO 3

25. En este caso se siguieron los mismos procedimientos que en el ejemplo 1; al ácido acrílico puro se adicionaron los inhibidores siguientes: N-nitroso-difenilamina, nitrosobenceno, 1-nitroso-naftol, hidroquinona y difenilamina.

Los resultados obtenidos se exponen en la Tabla 1.

TABLA 1.

Inhibidor: 200 ppm.

Temperatura = 100°C

5.

Prueba Nº	Inhibidor	Tiempo de inicio de la polimerización (enturbiamiento)
1	N-nitroso-difenilamina	>18 horas
1a	N-nitroso-difenilamina	>18 horas
2	Nitrosobenceno	4 horas
3	Alfa-nitroso-beta-naftol	2 horas
10. 4	Hidroquinona	4 minutos
5	Difenilamina	3 minutos

EJEMPLO 4.

15. Se siguieron los mismos procedimientos del ejemplo 1; al ácido acrílico puro se adicionaron cantidades variables de N-nitroso-difenilamina y un iniciador de polimerización, por ejemplo azo-bis-isobutironitrilo. Los viales así preparados se mantuvieron tal como se ha indicado anteriormente

20. a 100°C. Los resultados que de este modo se obtienen se exponen en la Tabla 2.

25.

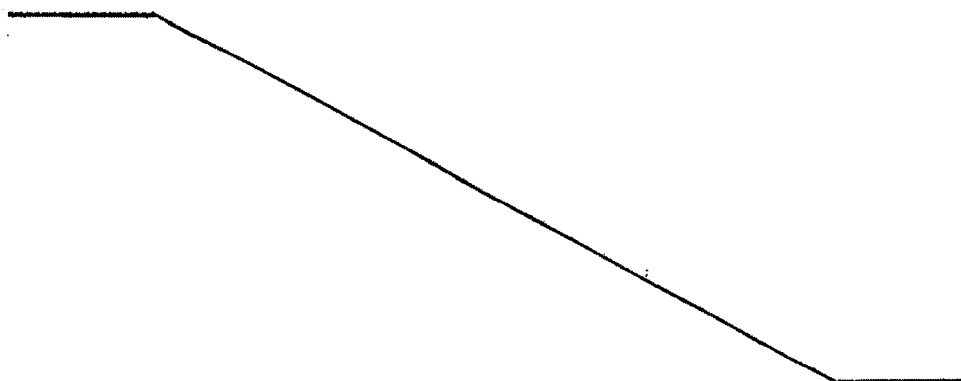


TABLA 2.

Temperatura = 100°C

AZEN = azo-bis-isobutironitrilo

N-NDFA = N-nitroso-difenilamina

	Prueba N°	N-NDFA ppm.	AZEN ppm.	Tiempo de inicio de la polimerización (enturbiamiento)
5.	1	200	1	>18 horas
	1a	200	1	>18 "
	2	100	1	>18 "
10.	2a	100	1	>18 "
	3	50	1	>18 "
	3a	50	1	>18 "
	4	25	1	>18 "
	4a	25	1	>18 "
15.	5	25	2	>18 "
	5a	25	2	>18 "
	6	25	4	>18 "
	6a	25	4	>18 "
	7	25	10	>18 "
20.	7a	25	10	>18 "

EJEMPLO 5.

Se adicionaron 25 ppm. de N-nitroso-difenilamina (viales 1 y 2) a una muestra de ácido acrílico puro conteniendo 2 ppm. de azo-bis-isobutironitrilo (AZEN).

A otra muestra, conteniendo también 2 ppm. de AEN, se adicionaron 100 ppm. de fenotiacina (viales 3 y 4). Los viales así preparados se mantuvieron, tal como se ha descrito anteriormente, a 100°C. El contenido de los viales 1 y 2 re-

sultó perfectamente límpido al cabo de 18 horas de tratamiento. El contenido de los viales 3y 4 se polimerizó por completo al cabo de 7 minutos.

5. Una muestra de ácido acrílico conteniendo 200 ppm. de fenotiacina, en ausencia de AZBN, resultó perfectamente límpida al cabo de 16 horas a 100°C.

= . =

N O T A

10. Descrito el objeto del presente invento, se declaran nuevas y de propia invención las siguientes reivindicaciones con prioridad de la demanda italiana nº 23091 A/75 de fecha 7 de mayo de 1.975.

15. 1. Método para inhibir la polimerización de ácido acrílico caracterizado porque en su realización comprende constituir una combinación del citado ácido acrílico con una cantidad igual a, por lo menos, 1 ppm. de un compuesto nitroso aromático elegido de la clase de las N-nitroso-arilaminas y de los compuestos que contienen el grupo NO enlazado directamente a un átomo de carbono del núcleo aromático.

20. 2. Método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque en calidad de inhibidor se prefiere para su realización N-nitroso-difenilamina.

3. Método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque así mismo se prefiere nitroso-benceno.

25. 4. Método, de conformidad con la reivindicación 1, caracterizado porque también es preferente el alfa-nitroso-beta-naftol.

5. Método para inhibir la polimerización de ácido acrílico.

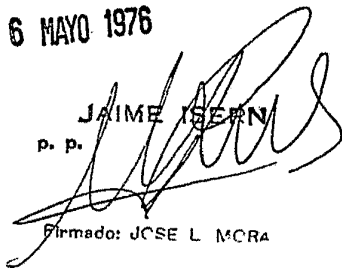
Según se describe y reivindica en la presente memoria descriptiva que consta de 8 hojas foliadas y escritas a máquina por una sola cara.

Madrid a,

6 MAYO 1976

JAIME IBERN

p. p.



Firmado: JOSE L. MORA