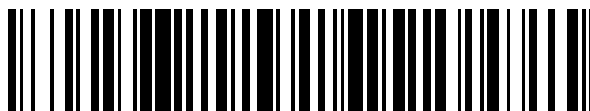


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 498 290**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20	(2006.01)	C08F 2/40	(2006.01)
C08F 12/08	(2006.01)		
C08F 12/36	(2006.01)		
C09K 15/08	(2006.01)		
C09K 15/20	(2006.01)		
C07C 15/44	(2006.01)		
C07C 15/46	(2006.01)		
C07C 2/40	(2006.01)		
C08K 5/32	(2006.01)		
C08K 5/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.07.2011 E 11738466 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2590914**

54 Título: **Composición retardante**

30 Prioridad:

09.07.2010 GB 201011594

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

24.09.2014

73 Titular/es:

**NUFARM UK LIMITED (100.0%)
Wyke
Bradford, Yorkshire BD12 9EJ, GB**

72 Inventor/es:

**LOYNS, COLIN;
FAWBERT, ANDREW NIGEL;
GLOSSOP, ANGELA JANE y
PRICE, PETER MARK**

74 Agente/Representante:

LAZCANO GAINZA, Jesús

ES 2 498 290 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

Composición retardante

5 Campo de la invención

La presente invención se relaciona con la producción y el procesamiento de monómeros etilénicamente insaturados. Más específicamente, se proporciona una composición y un método que es útil para el retardado de las reacciones no deseadas de polimerización durante la producción y el procesamiento de dichos monómeros.

10 Antecedentes de la invención

15 Durante la producción industrial de monómeros vinil aromáticos o de otros monómeros etilénicamente insaturados normalmente hay un requisito para las operaciones de procesamiento de alta temperatura, tales como la purificación por destilación fraccionada, y la realización de dichas operaciones a temperaturas elevadas pueden causar a menudo la polimerización térmica no deseada del monómero. El polímero así formado es un problema económico, y también puede dar lugar a problemas de seguridad y eficiencia de los procesos los cuales afectan negativamente a la operación de procesamiento del monómero.

20 La pérdida económica se produce porque el rendimiento del monómero valioso se reduce debido a la polimerización del monómero para formar un polímero el cual se valora simplemente, en el mejor de los casos, sobre su contenido calorífico como combustible, mientras que los problemas de eficiencia y de seguridad de los procesos se asocian con las tendencias del polímero a ensuciar las superficies tales como superficies de transferencia de calor, y causar obstrucciones del flujo a través del equipo o aumentar la viscosidad de las corrientes del proceso, de modo que el aceite de flujo o el monómero valioso tiene que ser adicionado con el fin de reducir la viscosidad y permitir así la corriente de proceso a ser movido fácilmente por gravedad, o por flujo forzado tal como por bombeo.

25 Con el fin de controlar tal polimerización no deseada es práctica común emplear una composición anti-polimerizante en el flujo del proceso. Estas composiciones anti-polimerizante esencialmente caen en una de dos categorías, a saber, los inhibidores y retardantes.

30 Los inhibidores son efectivos en evitar la formación del polímero, pero estos se consumen sustancialmente en este proceso. Este consumo puede causar problemas en situaciones en donde el inhibidor no se puede reponer, por ejemplo debido a un fallo de la bomba de alimentación. Como consecuencia de que el inhibidor se consume hay una pérdida de los medios de control de la polimerización y, por lo tanto, puede ocurrir una rápida polimerización.

35 Los retardantes, por otro lado, pueden ser menos efectivos que los inhibidores en limitar la cantidad de polimerización, pero tienen la ventaja de que no se consumen sustancialmente en las condiciones de su uso. Los retardantes son, por lo tanto, más fiables, ya que son de acción más prolongada y proporcionan cierta seguridad en las situaciones en donde surjan circunstancias imprevistas.

40 La técnica anterior describe varias composiciones diferentes para el uso en el control de la extensión de la polimerización no deseada de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, muy pocas de las composiciones de la técnica anterior poseen las características deseables de un retardante de polimerización y los que no muestran tales características también se asocian con otras propiedades desventajosas.

45 Así, por ejemplo, el documento DD-A-234020 enseña el uso de composiciones que contienen fenoles, mientras que el documento US-A-4654451 trata sobre los compuestos nitrosufenólicos. Los compuestos de fenilendiamina se describen en el documento US-A-4774374, mientras que documentoUS-A-4252615 y el documento US-A-4086147 se relacionan con el uso de nitrofenoles. El documento SU-A-819078 yEP-A-550754 describen el uso de metidos de quinina para este propósito, y los compuestos de nitroxilo son el objeto de JP-A-01165534, GB-A-1127127 y CS-B-260755. Además, el uso de quinonas se considera en el documento JP-A-5085964, el cual describe el empleo de p-benzoquinona como retardante, mientras queJP-A-63235390 enseña métodos los cuales se basan en la incorporación de quinonas alquiladas, naftaquinonas y antraquinonas para el control de la polimerización no deseada.

50 Sin embargo, ninguna de estas composiciones de la técnica anterior cumple todos los requisitos de eficacia y facilidad de uso que son los atributos deseados de una composición exitosa para el control del grado de polimerización de monómeros etilénicamente insaturados durante su producción y procesamiento. En consecuencia, varios intentos posteriores han sido desarrollados por otros colaboradores para mejorar estos aspectos por medio de composiciones las cuales contienen al menos dos de estas sustancias conocidas. Así, por ejemplo, los procesos se describen en US-A-4929778 los cuales

requieren el uso de una combinación de fenilendiaminas y fenoles estéricamente impedidos, mientras que las mezclas de nitrofenoles y hidroxilaminas se consideran en EP-A-240297, nitrofenoles y compuestos de nitroxilo se consideran en US-A-5254760, quinonas y compuestos de nitroxilo en US-A-2002/0037958, quinonas e hidroxilaminas en WO-A-96/41783, y CN-A-1962582 enseña una mezcla de una quinona con un nitrofenol y un nitrito.

Sin embargo, a pesar de estos esfuerzos, incluso estas composiciones más sofisticadas no proporcionan todas las características deseadas de una exitosa composición retardante de la polimerización para su uso en el control de la cantidad de polimerización no deseada en las condiciones del proceso en las cuales típicamente se encuentran, y sigue existiendo una necesidad de una composición retardante mejorada de la polimerización, más particularmente para su uso en el control de la cantidad de polimerización que se produce durante la producción y el procesamiento de monómeros etilénicamente insaturados.

Las características deseadas de una composición de este tipo incluyen un bajo potencial de daño a los humanos, así como una alta eficacia del control de la cantidad de polimerización bajo las condiciones del proceso. Las condiciones que prevalecen durante el procesamiento industrial de monómeros etilénicamente insaturados pueden implicar el uso de temperaturas elevadas, por ejemplo hasta aproximadamente 140 °C, durante períodos prolongados, por ejemplo, dos horas o más, y con bajo o muy bajo niveles de oxígeno.

Además, debido a la compleja naturaleza de tales plantas de procesamiento, pueden ocurrir, de vez en cuando, condiciones de funcionamiento no estándar de temperatura, tiempo de permanencia y el contenido de oxígeno, lo que resulta en una dependencia mayor que la normal sobre la composición de control de polimerización. Las condiciones no estándar también pueden implicar una interrupción en el flujo de la composición de control de polimerización en la corriente de proceso del monómero etilénicamente insaturado, lo cual puede ocurrir, por ejemplo, debido a que una columna de destilación necesita ser ejecutada bajo reflujo total durante un período de tiempo. En tal caso, es un requisito de la composición de control de polimerización que su eficacia no debe agotarse rápidamente, sino que debe continuar para dar el control sobre toda la duración del período de las condiciones de funcionamiento no estándar. Tales propiedades de control de la polimerización de larga duración pueden ser proporcionadas por una composición retardante, mientras que los inhibidores no tienen tal longevidad de la eficacia y se puede encontrar que son no efectivos demasiado rápido para ser útiles.

Se ha establecido que las composiciones retardantes de polimerización de la técnica anterior que contiene fenoles tales como metilpirocatecol, cresoles o xilenoles, o aquellos que contienen compuestos de fenilendiamina tales como N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, son relativamente no efectivas en el control de la cantidad de polimerización de compuestos etilénicamente insaturados cuando hay bajo o muy bajo contenido de oxígeno que prevalece durante el procesamiento de monómeros etilénicamente insaturados. La consecuencia de esta baja eficacia es una pérdida económica inaceptable del monómero vinil aromático debido a la polimerización no deseada. Además, mientras que los compuestos de nitroxilo, tales como 4-amino-2,2,6,6-tetra-metilpiperidina N-óxido (amino-tempo) y 4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-metil piperidina N-óxido (tempo hidroxil) se sabe que son componentes muy eficaces de composiciones para controlar la cantidad de polimerización no deseada de monómeros etilénicamente insaturados a temperaturas bajas e intermedias (por ejemplo, hasta aproximadamente 100 °C), su eficacia disminuye con el aumento de temperatura, tal que, por encima de aproximadamente 120 °C, dejan de controlar la cantidad de polimerización y se limitan a modificar las características del polímero que se forma. Además, se ha descubierto que estos compuestos de nitroxilo son inhibidores en lugar de retardantes. Por lo tanto, los compuestos de nitroxilo no tienen la acción persistente necesaria para controlar la cantidad de polimerización en el caso de, por ejemplo, un período de funcionamiento de reflujo total.

Otros tipos químicos, tales como medidas de quinona y compuestos de base de Mannich, se pueden usar para proporcionar composiciones retardantes no tóxicas, pero sólo son efectivas a temperaturas de operación más bajas, tal como hasta aproximadamente 110 °C. Cuando se utilizan a temperaturas en exceso de esta se vuelven ineficaces y las dosis requeridas son demasiado altas para ser económicamente viables en comparación con composiciones retardantes basadas en nitrofenol empleadas comercialmente en la actualidad.

Los compuestos de nitrofenol tales como 2,4-dinitro-orto-cresol (DNOC), 2,6-dinitro-para-cresol (DNPC), 2,4-dinitro-fenol (DNP) o 2,4-dinitro-orto-sec-butyl-fenol (DNBP o "Dinoseb") se sabe que son componentes efectivos de composiciones retardantes de polimerización para controlar la polimerización de monómeros vinil aromáticos bajo las condiciones anteriormente mencionadas. Estos nitrofenoles son particularmente efectivos como retardantes por lo que son la clase más frecuente de material de uso comercial para controlar la cantidad de polimerización térmica de monómeros vinil aromáticos en las plantas de procesamiento. Sin embargo, estos nitrofenoles son materiales tóxicos con potencial para causar daño a los seres humanos y al medio ambiente. De manera similar, se ha encontrado que los compuestos nitrosfenólicos, tales como paranitrosfenol, son componentes efectivos de composiciones retardantes, pero tales compuestos nitrosos aromáticos son productos sólidos con características pobres de solubilidad, y son por lo tanto difíciles de manejar; además,

las propiedades de toxicidad de estos compuestos son tales que ellos también tienen el potencial de causar daño a los seres humanos.

Las operaciones comerciales relacionadas con las plantas operativas de procesamiento de monómeros vinil aromáticos prefieren no manejar y utilizar materiales tóxicos por razones de salud y seguridad. En lugar de ello, tratan de emplear materiales no tóxicos con el fin de obtener beneficios muy evidentes de la promoción de la salud y el bienestar de sus empleados y la protección del medio ambiente. Además, en vista de sus propiedades indeseables de toxicidad, estos nitrofenoles y nitrosfenoles están cada vez más sujetos a las medidas reglamentarias de las autoridades nacionales e internacionales con el fin de limitar o impedir su oferta comercial. En consecuencia, es probable que tales nitrofenoles y nitrosfenoles pudieran dejar de estar disponibles en el futuro para uso comercial en composiciones de control de polimerización.

La WO-A-96/41783 describe composiciones y métodos de uso de quinonas específicas e hidroxilaminas específicas para inhibir la polimerización de monómeros vinil aromáticos. Sin embargo, las composiciones descritas en WO-A-96/41783 pueden caracterizarse como inhibidores y no poseen los atributos de protección a más largo plazo deseados de un retardante.

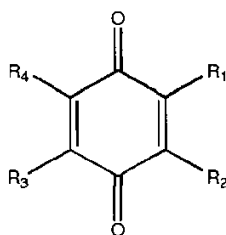
En vista de los problemas que están asociados con las composiciones de control de la polimerización de la técnica anterior, existe una necesidad de composiciones retardantes de polimerización, nuevas, efectivas y no tóxicas, las cuales específicamente no contienen materiales que son tóxicos para los seres humanos, para su uso en controlar la cantidad de polimerización no deseada de monómeros etilénicamente insaturados durante su producción y procesamiento. Así, la presente invención pretende proporcionar nuevas composiciones retardantes de polimerización que ofrecen una mejora significativa sobre las composiciones de la técnica anterior en términos de eficacia en uso, actividad de larga duración, y baja toxicidad.

Resumen de la invención

Los presentes inventores han desarrollado ahora composiciones retardantes de polimerización, y métodos para el uso de las mismas, en el que las composiciones poseen todos los atributos deseables para el control de la cantidad de polimerización no deseada de monómeros vinil aromáticos y otros monómeros etilénicamente insaturados, mientras que no presentan las características desventajosas de las composiciones de la técnica anterior. Más particularmente, las composiciones de la presente invención poseen actividad de larga duración de tipo retardante con una alta eficacia de control de la cantidad de polimerización bajo las condiciones de proceso del monómero, y también muestran un bajo potencial de daño a los humanos.

Así, según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición retardante para la prevención de reacciones de polimerización no deseadas durante la producción y el procesamiento de compuestos etilénicamente insaturados, comprendiendo dicha composición:

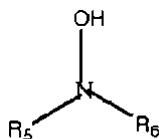
- (a) al menos un compuesto de quinona de la estructura (i):



(i)

y

- (b) al menos una hidroxilamina de la estructura (ii):



(ii)

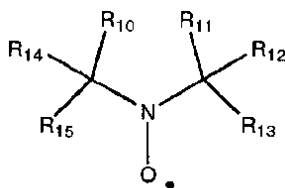
en donde:

R₁ y R₃ son cada uno seleccionados del grupo que consiste de hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y fenilo o bencilo opcionalmente sustituidos, y en donde R₂ y R₄ son H;

R₅ a R₆ son cada uno seleccionados del grupo que consiste de hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada o hidrocarburos de hidroxilo y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados los cuales pueden ser opcionalmente sustituidos, y arilalquilos los cuales pueden ser opcionalmente sustituidos en la porción arilo y en donde la porción alquilo comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃ o C₄ de cadena lineal o ramificada, y en donde la porción arilo comprende uno o más anillos los cuales son opcionalmente sustituidos y en el caso de más de un anillo estos pueden incluir anillos fusionados.

Opcionalmente, dicha composición puede comprender además:

(c) al menos un compuesto de radical nitroxilo libre estable de la estructura (III):



(iii)

en donde:

R₁₀ a R₁₅ son cada uno seleccionados del grupo que comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados, y R₁₀ más R₁₁ pueden juntos formar un anillo saturado o insaturado que contiene opcionalmente un átomo hetero adicional, en donde el anillo es adicional y opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alquenilo de cadena lineal o ramificada o una o más porciones seleccionadas de hidroxilo, oxilo, amino y alcoxilo, y en donde dos o más de tales anillos que contienen nitroxilo pueden unirse por cualquier grupo de enlace, ejemplos de los cuales incluyen alquilenilo de C₁ a C₁₈, alquenilenilo de C₄ a C₁₈, xilileno, un radical acilo divalente de un ácido alifático, aralifático o ácido dicarboxílico aromático o de un ácido dicarbámico o de un ácido que contiene fósforo o de un ácido que contiene azufre o un radical sililo bivalente o una sulfona, un sulfuro o un grupo que contiene nitrógeno o un biéster, y los ejemplos preferidos de los cuales son un radical acilo de un ácido dicarboxílico de C₂ a C₃₆ alifático, o de un ácido cicloalifático de C₈ a C₁₄ o de un ácido dicarboxílico de C₈ a C₁₄ aromático, o de un ácido dicarbámico de C₈ a C₁₄ aromático.

En dichas composiciones, la relación de peso preferida del componente (a) (que comprende al menos un compuesto de la estructura (i)) con respecto al componente (b) (que comprende al menos un compuesto de la estructura (ii)) está en el intervalo de 9:1 a 1:9.

Opcionalmente, dichas composiciones pueden contener también uno o más adyuvantes de formulación seleccionados de las clases conocidas de disolventes, agentes solubilizantes, agentes para transporte de líquido, emulsionantes y dispersantes.

Típicamente, los compuestos etilénicamente insaturados asociadas con la presente invención comprenden monómeros vinil aromáticos u otros monómeros etilénicamente insaturados.

Un segundo aspecto de la presente invención prevé una corriente de proceso que comprende una composición retardante de acuerdo con el primer aspecto de la invención en combinación con al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que típicamente comprende un monómero vinil aromático u otro monómero etilénicamente insaturado. En tales corrientes del proceso, se prefiere que la relación de peso de la composición del retardante (que comprende los componentes (a), (b) y opcionalmente (c)) con respecto al compuesto etilénicamente insaturado está en el intervalo de 1:200 a 1:40000.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, se proporciona un método para la prevención de reacciones de polimerización no deseadas durante la producción y el procesamiento de compuestos etilénicamente insaturados, comprendiendo dicho método el tratamiento de una composición que comprende al menos un compuesto etilénicamente insaturado con una composición según el primer aspecto de la invención

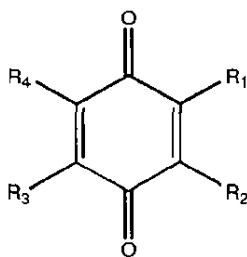
Descripción de la invención

La presente invención proporciona composiciones de quinonas (i) e hidroxilaminas (ii) las cuales proporcionan las propiedades deseadas de un retardante de la polimerización. Específicamente, las quinonas dadas a conocer en el contexto de la presente invención difieren de los que se enseñó en WO-A-96/41783, de tal manera que las composiciones de la presente invención poseen sorprendentemente las propiedades deseables de retardantes, mientras que los de la WO-A-96/41783 simplemente funcionan como inhibidores.

Más particularmente, la presente invención proporciona composiciones que tienen las propiedades deseables de un retardante de la polimerización, y el cual comprende al menos una quinona y al menos una hidroxilamina en donde la quinona tiene dos sustituyentes en el anillo y en posiciones específicas en el anillo, mientras que las composiciones de WO-A-96/41783 comprenden una quinona y una hidroxilamina en el que la quinona es a lo sumo monosustituida en el anillo. Es sorprendente e inesperado encontrar que los compuestos de quinona utilizados en las composiciones de la presente invención confieren propiedades retardantes en composiciones en las que se combinan con las hidroxilaminas especificadas.

Las composiciones de la presente invención contienen al menos un compuesto de quinona (I) y al menos un compuesto de hidroxilamina (ii) y opcionalmente al menos un compuesto radical libre estable (iii) y uno o más adyuvantes de formulación del tipo y cantidad conocida a una persona experta en la técnica con el fin de preparar una mezcla estable de los mismos. La invención también contempla corrientes de proceso que comprenden adicionalmente al menos un compuesto etilénicamente insaturado, que comprende preferiblemente al menos un monómero vinil aromático u otro monómero etilénicamente insaturado.

Los compuestos de quinona que son útiles en las composiciones y método de la presente invención están en el grupo de las quinonas de la fórmula general (i):



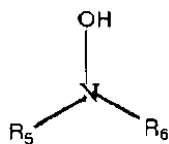
(i)

en donde:

R₁ y R₃ son cada uno seleccionados del grupo que comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y fenilo o bencilo opcionalmente sustituidos, y en donde R₂ y R₄ son H.

Las quinonas preferidas para su uso en el contexto de la presente invención son alquil 2,5-di-benzoquinonas sustituidas y, más preferiblemente, la benzoquinona di-sustituida es 2,5-di-terc-butilbenzoquinone.

Las hidroxilaminas usadas en las composiciones y método de la presente invención se seleccionan del grupo de estructuras (ii):



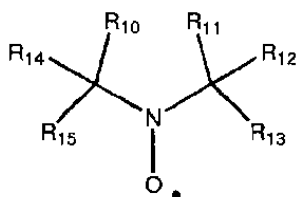
(ii)

en donde:

R₅ a R₆ son cada uno seleccionados del grupo que comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada o hidrocarburos de hidroxilo y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados los cuales pueden ser anillos opcionalmente sustituidos, y arilalquilos los cuales pueden ser opcionalmente sustituidos en la porción arilo y en donde la porción alquilo comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃ o C₄ de cadena lineal o ramificada y en donde la porción arilo comprende uno o más anillos los cuales son opcionalmente sustituidos y, en el caso de más de un anillo, estos pueden incluir anillos fusionados.

Las hidroxilaminas las cuales son útiles en las composiciones de acuerdo con el primer aspecto de la invención incluyen las hidroxilaminas alifáticas tal como bis(hidroxipropil) hidroxilamina. Las hidroxilaminas preferidas, sin embargo, son las hidroxilaminas aromáticas, y una hidroxilamina particularmente preferida es la N,N-dibencil hidroxilamina.

Las composiciones de la presente invención pueden contener además opcionalmente uno o más compuestos nitroxilo de la fórmula (iii):



(iii)

en donde:

R₁₀ a R₁₅ son cada uno seleccionados del grupo que comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados, y R₁₀ más R₁₁ pueden juntos formar un anillo saturado o insaturado que contiene opcionalmente un átomo hetero adicional, en donde el anillo es adicional y opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo

o alqueno de cadena lineal o ramificada o una o más porciones seleccionadas de hidroxilo, oxilo, amino y alcoxilo, y en donde dos o más de tales anillos que contienen nitroxilo pueden unirse por cualquier grupo de enlace.

5 Los ejemplos de grupos de enlace adecuados incluyen alqueno de C₁ a C₁₈, alqueno de C₄ a C₁₈, xileno, un radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático, aralifático o aromático o de un ácido dicarbámico o de un ácido que contiene fósforo o de un ácido que contiene azufre o un radical sililo bivalente o una sulfona, un sulfuro o un grupo que contiene nitrógeno o un biéster.

10 Los grupos de enlace preferidos incluyen, por ejemplo, un radical acilo de un ácido dicarboxílico de C₂ a C₃₆ alifático, o de un ácido cicloalifático de C₈ a C₁₄ o de un ácido dicarboxílico de C₈ a C₁₄ aromático o de un ácido dicarbámico de C₈ a C₁₄ aromático .

15 Los compuestos de nitroxilo preferidos son 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo.

20 Las composiciones de la presente invención también contienen opcionalmente uno o más adyuvantes de formulación, dichos adyuvantes se seleccionan de las clases conocidas de disolventes, codisolventes, agentes solubilizantes, agentes de transporte de líquido, emulsionantes y dispersantes. Los disolventes o codisolventes típicos o agentes que transportan líquidos incluyen disolventes aromáticos, por ejemplo etilbenceno, y compuestos vinil aromáticos, por ejemplo monómero de estireno, y solventes no aromáticos, por ejemplo, alcoholes o éteres de glicol, ejemplificados por los éteres alquílicos de dietilenglicol.

25 Las composiciones de la presente invención encuentran aplicación en la prevención de reacciones de polimerización no deseadas durante la producción y el procesamiento de compuestos etilénicamente insaturados que comprenden típicamente monómeros vinil aromáticos o de otros monómeros etilénicamente insaturados, y se añaden a una corriente de proceso del mismo. Los monómeros vinil aromáticos típicos que están presentes en tales corrientes de proceso incluyen, por ejemplo, monómero de estireno, divinilbenceno y similares. Otros monómeros etilénicamente insaturados incluyen el acrilonitrilo, ácido (met)acrílico y ésteres de este, butadieno, isopreno y similares.

30 El método de la presente invención se puede llevar a cabo por cualquiera de las técnicas estándar bien conocidas en la técnica, por ejemplo mediante la inyección en un flujo de proceso de una o más quinonas como se definieron anteriormente y una o hidroxilaminas como se define anteriormente, ya sea por separado o juntas, por ejemplo, mediante la mezcla previa de la quinona y la hidroxilamina, con o sin la adición de uno o más adyuvantes con el fin de permitir una mezcla estable de los mismos, por ejemplo uno o más disolventes vehículo y / o co-disolventes como se define anteriormente. En el caso de que la quinona y la hidroxilamina se inyecten por separado, una o ambas de la quinona y la hidroxilamina pueden estar en forma de una formulación líquida en uno o más solventes o líquidos portadores como se definió anteriormente.

40 La composición y el método se ilustrarán ahora en más detalle, pero sin limitar de ninguna manera el alcance de la invención, con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

45 Las pruebas de laboratorio se llevaron a cabo con el fin de demostrar la efectividad de diversas sustancias y composiciones individuales de los mismos para el control de la cantidad de polimerización no deseada de un compuesto etilénicamente insaturado. El compuesto etilénicamente insaturado particular usado en las pruebas fue un monómero vinil aromático, específicamente monómero de estireno. El uso de un monómero vinil aromático para este propósito es ilustrativo y no se pretende excluir otros compuestos etilénicamente insaturados del alcance de esta invención.

50 Las pruebas por lotes (cuyos resultados se detallan en la Tabla 1), y las pruebas de flujo continuo (cuyos resultados se presentan en la Tabla 2) se llevaron a cabo con el fin de representar diferentes tipos de condiciones de procesamiento que pueden ocurrir en el procesamiento industrial de compuestos etilénicamente insaturados. Estas pruebas comparan las composiciones de la presente invención con composiciones de la técnica anterior. DNBP (2,4-dinitro-orto-sec-butyl-fenol) es el retardante de la polimerización de la técnica anterior más comúnmente empleado en la producción comercial de monómeros vinil aromáticos.

Las siguientes abreviaturas se usan de aquí en adelante:

60

BQ = benzoquinona	DNBP = dinoseb
DBHA = N,N-dibencil hidroxilamina	HPHA = bishidroxipropilhidroxilamina
Me = metil benzoquinona	Tetra-me = tetrametilbenzoquinona
2-t-bu = 2-ter-butil benzoquinona	2,3,5-tri = 2,3-dimetoxi-5-metilbenzoquinona
2,5-di-me = 2,5-dimetil benzoquinona	2,5-di-t-bu = 2,5 di-terc-butilbenzoquinona
2,6-di-me = 2,6-dimetil benzoquinona	2,6-di-t-bu = 2,6 di-terc-butilbenzoquinona

Ensayos por lotes

El ensayo de lote fue diseñado con el fin de mostrar si una composición de ensayo es un inhibidor o un retardante. Para los ensayos por lotes de la composición de monómero vinil aromático que contiene las sustancias de ensayo se calentó a 120 °C y se agitó bajo presión reducida de modo que sometió a reflujo a la temperatura de ensayo.

Para los ensayos por lotes la composición del monómero vinil aromático que contiene las sustancias de ensayo se calentó a 120 °C y se agitó bajo presión reducida de modo que se sometió a reflujo a la temperatura de ensayo. Se tomaron muestras a intervalos de tiempo y se ensayaron para el contenido de polímero con el fin de evaluar la efectividad del control de la polimerización. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Estos resultados de las pruebas por lotes demuestran la longevidad de la composición anti-polimérica y, por lo tanto, este ensayo es capaz de distinguir entre inhibidores-los cuales se consumen relativamente rápido, y retardantes, que tienen un período de tiempo más largo de la efectividad.

Los resultados expuestos en el cuadro 1 confirman que DNBP (Control 1) tiene una efectividad a largo plazo y, por tanto, es un retardante. Sin embargo, los Controles 2 y 3 son composiciones que representan la técnica anterior descrita en el documento WO-A-96/41783, y que se muestran no tener una efectividad a largo plazo y, por consiguiente, son inhibidores.

Los controles 5 y 6 involucran componentes individuales de la composición de la presente invención, específicamente una benzoquinona 2,5-disustituida y una hidroxilamina. Los resultados muestran que ninguna de estas dos sustancias no tiene ningún efecto significativo de control de polimerización cuando se usan solos. En otras palabras, cuando se utilizan solo estas sustancias no son ni inhibidores ni retardantes. Por tanto, es sorprendente que las composiciones de la presente invención, que implican el uso de tales sustancias en combinación, demuestran una actividad como composiciones retardantes de polimerización, y mucho menos que tales combinaciones demuestren un marcado efecto sinérgico. De hecho, tal sinergia es completamente inesperada.

Los ensayos 1 a 7 implican composiciones de la presente invención, y demuestran buenas propiedades retardantes de polimerización. De hecho, las composiciones de Pruebas 1 a 7 tienen una acción retardante que es incluso superior a la del DNBP, el material más comúnmente empleado en la industria de procesamiento del monómero vinil aromático. Además, el nivel de rendimiento demostrado por las composiciones de la presente invención es tan bueno que se obtiene menos de polímero en comparación con el control DNBP incluso en circunstancias en las que se utiliza una dosis significativamente menor de las composiciones de la presente invención.

Los ensayos de 8 a 11 son ilustrativos de las composiciones que contienen benzoquinonas que están fuera del intervalo preferido de benzoquinonas que se utilizan en las composiciones y método de la presente invención. Ellas incluyen quinonas 2,6-disustituidas, y quinonas tri y tetra-sustituidas. En combinación con las hidroxilaminas que se utilizan en las composiciones y método de la presente invención, tales quinonas actúan como inhibidores y, por lo tanto, tienen una acción similar a la que se observa con las composiciones de la técnica anterior del documento WO-A-96/41783, incluso aunque también están fuera del intervalo de las composiciones descritas en la misma. Es evidente, por lo tanto, que el efecto retardante de las composiciones de la presente invención es bastante específico para dichas composiciones, y tal especificidad es sorprendente y no se habría esperado por una persona experta en la técnica.

TABLA 1 Ensayos de lotes

Prueba núm.	Componente 1 (ppm)		Componente 2 (ppm)		Polímero (ppm) @ (tiempo)			Efecto
					30 min	150 min	180 min	
Control 1	DNBP	(500)					6000	retardante
	Benzoquinona		Hidroxilamina					
Control 2	ME	(133)	DBHA	(267)		>6000		Inhibidor
Control 3	2-t-bu	(200)	DBHA	(400)		>6000		Inhibidor
Control 4	BQ	(200)	DBHA	(400)		>10,000		Inhibidor
Control 5	2,5-di-t-bu	(500)	Ninguno		>10,000			Ninguno
Control 6	Ninguno		DBHA	(500)	>10,000			Ninguno
1	2,5-di-t-bu	(250)	DBHA	(250)			4000	retardante
2	2,5-di-t-bu	(165)	DBHA	(335)			1000	retardante
3	2,5-di-t-bu	(133)	DBHA	(267)			4500	retardante
4	2,5-di-t-bu	(250)	HPHA	(250)			5000	retardante
5	2,5-di-t-bu	(212)	HPHA	(288)			6000*	retardante
6	2,5-di-t-bu	(200)	DBHA	(400)			2400	retardante
7	2,5-di-me	(200)	DBHA	(400)			1000	retardante
8	2,6-di-t-bu	(200)	DBHA	(400)	>4,000	>10,000		Inhibidor
9	2,6-di-me	(200)	DBHA	(400)		7,000		Inhibidor
10	2,3,5-tri	(133)	DBHA	(267)		>6000		Inhibidor
11	Tetra-me	(133)	DBHA	(267)		>6000		Inhibidor
* 210 mins								

Ensayos Continuos

En el caso de las pruebas continuas como se detalla en la Tabla 2, una composición del monómero vinil aromático que contiene una mezcla del retardante de polimerización se suministró a una velocidad constante en un recipiente con agitación equipado con una salida de modo que, mediante el ajuste de la velocidad de suministro y la velocidad de salida, se logró un tiempo de permanencia de dos horas en el recipiente. Después de dos tiempos de permanencia (240 minutos) se alcanzó un así denominado "estado estacionario", y la cantidad de polímero presente se convierte en más o menos constante, de modo que el ensayo simula la situación en una unidad de destilación continua de una planta de producción de monómero olefinico. El contenido del recipiente de ensayo se mantiene bajo presión reducida, de modo que ocurre un reflujo constante a la temperatura de ensayo. Se tomaron muestras a intervalos de tiempo y se ensayaron para contenido de polímero con el fin de evaluar la efectividad del control de la cantidad de polimerización. Los ejemplos expuestos en la Tabla 2 involucran un monómero de estireno, y la temperatura del ensayo fue 120 °C.

TABLA 2 Ensayos Continuos

Experimento núm.	retardante (ppm)	Hidroxilamina (ppm)	Inhibidor (ppm)	Polímero en el estado estacionario (ppm)
Control 7	DNBP 400	0	0	5000
Control 8	DNBP 500	0	0	1000
12	2,5-di-t-bu 150	DBHA 150	0	4000
13	2,5-di-t-bu 100	DBHA 200	0	1000
14	2,5-di-t-bu 133	DBHA 267	0	570
15	2,5-di-t-bu 105	DBHA 210	hidroxi tempo 35	450

Es claramente evidente de los resultados mostrados en la Tabla 2 que, cuando la composición del monómero vinil aromático contiene tanto una quinona sustituida y una hidroxilamina, de acuerdo con la presente invención, a continuación, el efecto retardante de polimerización es mejor que la de DNBP a tal punto que se requiere sólo el 60% de la dosis de una composición de la presente invención en comparación con la dosis de DNBP necesaria para lograr el mismo control de la polimerización. También se observa que mayores reducciones en la formación de polímero se consiguen cuando una porción de la composición retardante se sustituye con un inhibidor, tal como hidroxi tempo. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención muestran que tienen la eficacia deseada para controlar la cantidad de polimerización la cual ocurre cuando se producen o procesan monómeros vinil aromáticos.

Además, las composiciones de la presente invención no contienen sustancias que son tóxicas para los seres humanos y, en consecuencia, son de considerable beneficio cuando se compara con las formulaciones de la técnica anterior que típicamente contienen dinitrofenoles, tales como DNBP que, como se señaló anteriormente, es el material más comúnmente utilizado en la industria de procesamiento de monómero vinil aromático. Una comparación de las propiedades de las sustancias utilizadas en las composiciones de la presente invención con los del material de la técnica anterior DNBP se proporciona en la Tabla 3.

TABLA 3 COMPARACIÓN DE LAS CLASIFICACIONES DE PELIGROSIDAD

	DNBP	DTBBQ	DBHA
Toxicidad por vía oral	Sí	No	No
Toxicidad dérmica	Sí	No	No
Toxicidad por inhalación	Sí	No	No

Por lo tanto, de acuerdo con estas clasificaciones de peligrosidad, es evidente que los componentes de las composiciones de la presente invención presentan mucho menos peligro para los seres humanos que el DNBP. Como consecuencia, la necesidad de controlar la exposición de los operadores de la planta puede reducirse en gran medida mediante el uso de las composiciones de la presente invención en lugar de DNBP durante las operaciones de producción y procesamiento utilizando monómeros vinil aromáticos. Por lo tanto, las composiciones de la presente invención proporcionan medios más efectivos y más seguros de control de la polimerización no deseada de monómeros vinil aromáticos en comparación con las composiciones de la técnica anterior.

A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria, los términos "comprende" y "contienen" y variaciones de ellos significan "incluyendo, pero no limitado a", y no tienen por objeto (y no) excluyen otras unidades distintas, aditivos, componentes, números enteros o etapas. A lo largo de la descripción y reivindicaciones de esta memoria, el singular abarca

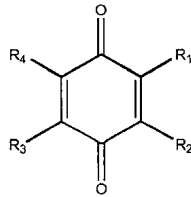
el plural a menos que el contexto requiera otra cosa. En particular, cuando se usa el artículo indefinido, debe entenderse que la descripción contempla el plural así como el singular, a menos que el contexto requiera lo contrario.

5 La atención del lector se dirige a todos los artículos y documentos que se presenten al mismo tiempo o anteriores a la presente descripción en relación con esta solicitud y los cuales están abiertos a la inspección pública con esta descripción.

REIVINDICACIONES

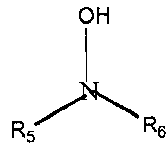
1. Una composición retardante para la prevención de reacciones no deseadas de polimerización durante la producción y procesamiento de compuestos etilénicamente insaturados y dicha composición comprende:

(a) al menos un compuesto de quinona de la estructura (i):



(i)

y (b) al menos una hidroxilamina de la estructura (ii):



(ii)

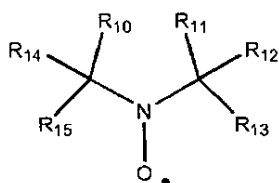
en donde:

R₁ y R₃ son cada uno seleccionados del grupo que consiste de hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y fenilo o bencilo opcionalmente sustituidos, y en donde R₂ y R₄ son H;

R₅ a R₆ son cada uno seleccionados del grupo que consiste de hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada o hidrocarburos de hidroxilo y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados los cuales pueden ser opcionalmente sustituidos, y arilalquilos los cuales pueden ser opcionalmente sustituidos en la porción arilo y en donde la porción alquilo comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃ o C₄ de cadena lineal o ramificada, y en donde la porción arilo comprende uno o más anillos los cuales son opcionalmente sustituidos y en el caso de más de un anillo estos pueden incluir anillos fusionados.

2. Una composición como la reivindicada en la reivindicación 1 en donde dicha composición comprende además:

(c) al menos un compuesto radical libre nitroxilo estable de estructura (iii):



(iii)

en donde:

R₁₀ a R₁₅ son cada uno seleccionados del grupo que comprende hidrocarburos de C₁, C₂, C₃, C₄, C₅, C₆, C₇ o C₈ saturados o insaturados de cadena lineal o ramificada y anillos de hidrocarburos de C₅, C₆ o C₇ saturados o insaturados, y R₁₀ más R₁₁ pueden juntos formar un anillo saturado o insaturado que contiene opcionalmente un átomo hetero adicional, en donde el anillo es adicional y opcionalmente sustituido con uno o más grupos alquilo o alqueno de cadena lineal o ramificada o una o más porciones seleccionadas de hidroxilo, oxilo, amino y alcoxilo, y en donde dos o más de tales anillos que contienen nitroxilo pueden unirse por al menos un grupo de enlace.

3. Una composición como la reivindicada en la reivindicación 2 en donde dicho al menos un grupo de enlace se selecciona de alqueno de C₁ a C₁₈, alqueniilo de C₄ a C₁₈, xilileno, un radical acilo divalente de un ácido dicarboxílico alifático, aralifático o aromático o de un ácido dicarbámico o de un ácido que contiene fósforo o de un ácido que contiene azufre o un radical sililo bivalente o una sulfona, un sulfuro o un grupo que contiene nitrógeno o un biéster.
4. Una composición como la reivindicada en la reivindicación 2 o 3 en donde dicho al menos un grupo de enlace se selecciona de un radical acilo de un ácido dicarboxílico C₂ a C₃₆ alifático, o de un ácido cicloalifático de C₈ a C₁₄ o de un ácido dicarboxílico de C₈ a C₁₄ aromático, o de un ácido dicarbámico de C₈ a C₁₄ aromático.
5. Una composición como la reivindicada en la reivindicación 2 en donde dicho al menos un compuesto de nitroxilo es seleccionado de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo.
6. Una composición como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en donde dicho al menos un compuesto de benzoquinona comprende la 2,5-di-tertbutil benzoquinona.
7. Una composición como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde dicho al menos un compuesto de hidroxilamina comprende al menos una hidroxilamina aromática, en donde dicha al menos una hidroxilamina aromática opcionalmente comprende N,N-dibencil hidroxilamina.
8. Una composición como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde dicho al menos un compuesto de hidroxilamina comprende al menos una hidroxilamina alifática, en donde dicho al menos una hidroxilamina alifática opcionalmente comprende bis(hidroxipropil) hidroxilamina.
9. Una composición como la reivindicada en cualquier reivindicación precedente en donde la relación de peso de dicho al menos un compuesto de quinona de la estructura (i) con respecto a dicha al menos una hidroxilamina de la estructura (ii) está en el intervalo de 9:1 a 1:9.
10. Una composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dichos compuestos etilénicamente insaturados comprenden monómeros vinil aromáticos u otros monómeros etilénicamente insaturados.
11. Una composición como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes en donde dicha composición también comprende uno o más adjuvantes de formulación seleccionados a partir de solventes, cosolventes, agentes solubilizantes, agentes para transportación de líquidos, emulsificantes y dispersantes, en

donde dichos uno o más solventes, cosolventes o agentes solubilizantes son opcionalmente seleccionados a partir de aromáticos, vinil aromáticos y no aromáticos, en donde dichos aromáticos, vinil aromáticos y no aromáticos son opcionalmente seleccionados a partir de tolueno, etil benceno, estireno, alcoholes y éteres de glicol, y en donde dicho glicol éter opcionalmente incluye uno o más éteres de alquilo de dietilenglicol.

5

12. Una corriente de procesos la cual comprende una composición retardante como se reivindica en las reivindicaciones 1 a 11 en combinación con al menos un compuesto etilénicamente insaturado, en donde dicho al menos compuesto etilénicamente insaturado opcionalmente comprende al menos un monómero vinil aromático u otro monómero etilénicamente insaturado, en donde dicho monómero vinil aromático opcionalmente comprende estireno o divinil benceno.

10

13. Una corriente del proceso como la reivindicada en la reivindicación 12, en donde la relación de peso de dicha composición retardante con respecto al compuesto etilénicamente insaturado está en el intervalo de 1:200 a 1:40000.

15

14. Un método para la prevención de reacciones no deseadas de polimerización durante la producción y procesamiento de compuestos etilénicamente insaturados, y dicho método comprende el tratamiento de una composición que comprende al menos un compuesto etilénicamente insaturado con una composición como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

20

15. Un método como el reivindicado en la reivindicación 14 en donde una composición como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 se inyecta en una corriente del proceso que comprende al menos un compuesto etilénicamente insaturado.