

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 564 753**

51 Int. Cl.:

C07B 63/04 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.11.2012** **E 12839188 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016** **EP 2785669**

54 Título: **Composición de aditivo a base de aminas para control e inhibición de polimerización de estireno, y procedimiento de uso de la misma**

30 Prioridad:

29.11.2011 IN MU33502011

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

28.03.2016

73 Titular/es:

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED (100.0%)

Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W)

Mumbai 400 064, Maharashtra, IN

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 564 753 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 de aditivo a base de aminas para control e inhibición de polimerización de estireno, y procedimiento de uso de la misma

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos, en la que los monómeros vinílicos aromáticos incluyen el estireno.

10 En una realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para el uso de la composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno.

En otra realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de la composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno.

15 En otra realización adicional, la presente invención se refiere a un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de la composición de aditivo a base de aminas.

Antecedentes de la invención

20 La polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno durante el procesado es un motivo de preocupación debido a que causa la formación de polímeros indeseados y da como resultado la pérdida de producto final y hace que el proceso no sea rentable.

En el estado de la técnica se ha comunicado el uso de inhibidores y retardadores y combinaciones de los mismos para resolver el problema de la polimerización de los monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno.

El problema de usar los inhibidores solos es que estos se han de añadir de modo continuo o a intervalos regulares, ya que, una vez consumidos, se reanuda de nuevo la polimerización.

25 El problema de usar los retardadores solos es que estos no son muy eficaces para reducir la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno hasta un nivel de inhibición sustancial o hasta un nivel de inhibición aceptable.

30 La técnica anterior [US 5.254.760 (en adelante US'760)] desvela la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos usando una combinación de nitróxidos (es decir, compuestos nitroxilo) que incluyen el 1-oxil-2,2,6,6,-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT) y compuestos nitroaromáticos que incluyen el dinitro-butilfenol [véase el resumen, col. 3, líneas 26-32; col. 4, líneas 1-2, 12] como inhibidor de la polimerización. Sin embargo, los compuestos nitroaromáticos que incluyen DNBP se han de usar en cantidades mayores y/o son conocidos también por su naturaleza tóxica por exposición humana al mismo [véase col. 1, líneas 64-68].

35 Por tanto, la industria tiene como objetivo una composición de aditivo en la que la dosificación de los componentes de la composición de US'760, particularmente del DNBP y del 4HT se pueda minimizar o reducir. Cualquier esfuerzo dirigido a la disminución del consumo de estos componentes disminuirá este problema de la industria.

Necesidad de la invención

40 Existe, por tanto, la necesidad de una composición de aditivo eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición, en el que la composición de aditivo no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que comprende también cantidades reducidas o minimizadas de nitróxidos (es decir, nitroxilos) y de compuestos nitroaromáticos.

Problemas que ha de resolver la invención

45 Por tanto, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una solución al problema existente en la industria previamente descrito mediante la provisión de una composición de aditivo eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición, en el que la composición de aditivo no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que comprende también cantidades reducidas o minimizadas de nitróxidos (es decir, nitroxilos) y de compuestos nitroaromáticos.

50

Objetos de la invención

5 Por consiguiente, el principal objeto de la presente invención es proporcionar una composición de aditivo eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición, en el que la composición de aditivo no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que comprende también cantidades reducidas o minimizadas de nitróxidos (nitroxilos) y de compuestos nitroaromáticos.

10 Es también un objeto de la presente invención proporcionar una composición de aditivo eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición, en el que la composición de aditivo no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que se requiere en dosificaciones relativamente menores en comparación con las dosificaciones de los aditivos del estado de la técnica para conseguir el mismo o un mejor nivel de control e inhibición aceptable de la polimerización del estireno.

15 Es también un objeto de la presente invención proporcionar una composición de aditivo a base de aminas eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición de aditivo a base de aminas, en el que la composición de aditivo a base de aminas no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que se requiere en dosificaciones relativamente menores en comparación con las dosificaciones de los aditivos del estado de la técnica para conseguir el mismo o un mejor nivel de control e inhibición aceptable de la polimerización del estireno, y en la que la amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 25 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
 (iv) una mezcla de las mismas.

30 En particular, la presente invención tiene como objeto proporcionar una composición de aditivo a base de aminas eficaz y un procedimiento para el uso de la misma, así como un procedimiento para su preparación y un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo de dicha composición de aditivo a base de aminas, en el que la composición de aditivo a base de aminas no sólo es adecuada para el control e inhibición sustancial de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, sino que comprende también cantidades reducidas o minimizadas de nitróxidos (es decir, nitroxilos) y de compuestos nitroaromáticos, y se requiere en dosificaciones relativamente menores en comparación con las dosificaciones de los aditivos del estado de la técnica para conseguir el mismo o un mejor nivel de control e inhibición aceptable de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, y en la que la amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 40 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
 (iv) una mezcla de las mismas,

y, por tanto, la composición de la presente invención no sólo es rentable sino que también es respetuosa con el medio ambiente.

45 La presente invención tiene también como objetivo mejorar el rendimiento de las composiciones de aditivo que comprenden nitróxidos (es decir, nitroxilos) y compuestos nitroaromáticos a mayor temperatura y en presencia de aire al comprender adicionalmente una o más aminas.

Otros objetos y ventajas de la presente invención se harán más evidentes a partir de la siguiente descripción cuando se interprete junto a los ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Descripción y realizaciones preferentes de la invención

50 Con el propósito de superar los problemas del estado de la técnica anteriormente descritos y de conseguir los objetos de la invención previamente descritos, el inventor ha descubierto que cuando se añade una amina alifática a la composición que comprende nitróxidos (es decir, nitroxilos) y compuestos nitroaromáticos, no sólo se mejora sustancialmente la eficacia de los nitróxidos y compuestos nitroaromáticos en cuanto a controlar e inhibir la polimerización, sino que también se controla e inhibe, de modo sorprendente e inesperado, la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, hasta un nivel aceptable a dosificaciones sustancialmente reducidas de nitróxidos y compuestos nitroaromáticos, a dosificaciones sustancialmente reducidas de la composición, y que hace que la composición sea rentable así como respetuosa con el medio ambiente.

Con el propósito de superar los problemas del estado de la técnica anteriormente descritos y de conseguir los objetos de la invención previamente descritos, el inventor ha descubierto que cuando una amina seleccionada de entre un grupo que comprende:

- 5 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
 (iv) una mezcla de las mismas

se añade a la composición que comprende:

- 10 - uno o más nitróxidos (es decir, nitroxilos); y
 - uno o más compuestos nitroaromáticos,

no sólo se mejora sustancialmente la eficacia de los nitróxidos y compuestos nitroaromáticos en cuanto a controlar e inhibir la polimerización, sino que también se controla e inhibe, de modo sorprendente e inesperado, la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, hasta un nivel aceptable a dosificaciones sustancialmente reducidas de nitróxidos y compuestos nitroaromáticos, y a dosificaciones sustancialmente reducidas de dicha composición que comprende dichas aminas, y que hace que la composición sea rentable así como respetuosa con el medio ambiente.

De acuerdo con esto, la presente invención se refiere a una composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, que comprende uno o más nitróxidos (es decir, nitroxilos) y uno o más compuestos nitroaromáticos, caracterizada porque comprende adicionalmente una o más aminas alifáticas.

De acuerdo con esto, en particular, la presente invención se refiere a una composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno y que comprende:

- 25 (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
 (b) uno o más compuestos nitroaromáticos,
 caracterizada porque dicha composición comprende adicionalmente una o más
 (c) aminas,

en la que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 30 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
 (iv) una mezcla de las mismas.

De acuerdo con la presente invención, la amina es una amina terciaria alifática que contiene uno o más grupos hidroxilo en la cadena de alquilo de la amina terciaria, preferentemente contiene tres grupos hidroxilo en la cadena de alquilo de la amina terciaria, más preferentemente los grupos hidroxilo son grupos hidroxialquilo.

Consiguientemente, de acuerdo con la realización más preferente de la presente invención, la amina terciaria alifática que contiene tres grupos hidroxilo es la tri-isopropanol amina o tris(2-hidroxipropil)amina (TIPA).

De acuerdo con la presente invención, la hidroxil alquil amina terciaria se selecciona de entre un grupo que consiste en la tris(2-hidroxipropil)amina (TIPA); la N,N,N',N-tetraquis(2-hidroxipropil)etilen-diamina (Quadrol®); y la N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietil)etilen-diamina (THEED).

Cabe señalar que el Quadrol® se puede denominar también etilendiamina propoxilada (PDE) o tetra(2-hidroxipropil)etilendiamina y el que se usa en la presente invención incluye como tal el comercializado por BASF con el nombre comercial de Quadrol 204®.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, la alquil amina terciaria es la tris[N-butilamina] (TBA).

De acuerdo con otra realización de la presente invención, la hidroxil alquil amina primaria es la monoetanolamina (MEA).

Se ha descubierto que cuando la composición de la presente invención comprende una o más de las aminas anteriormente descritas, se mejora sustancialmente, de modo sorprendente e inesperado, la eficacia de los nitróxidos y compuestos nitroaromáticos para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, hasta un nivel aceptable que es también a dosificaciones sustancialmente reducidas de nitróxidos y compuestos nitroaromáticos, y que hace que la composición de la presente invención sea relativamente más rentable y respetuosa con el medio ambiente.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, la composición de la presente invención se añade a la corriente que contiene los monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno en una cantidad que varía de 0,01 ppm a 2000 ppm, preferentemente de 1 ppm a 2000 ppm, en peso de la corriente de monómeros que incluyen el estireno.

- 5 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, los compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y los compuestos nitroaromáticos se toman en una proporción que varía de 99:1 a 1:99 en peso.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, la composición comprende:

a) de un 50 a un 99,5 % en peso de I) una mezcla de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y dichos compuestos nitroaromáticos; y

- 10 b) de un 0,5 a un 50 % en peso de II) dichas aminas.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el compuesto nitróxido (o nitroxilo) se selecciona de entre el grupo que comprende el di-terc-butilnitroxilo, la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, y derivados de los mismos; y dinitróxidos y derivados que comprenden el succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), el adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), el sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), y mezclas de los mismos.

- 15

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el compuesto nitróxido (o nitroxilo) se selecciona de entre el grupo que comprende el sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo) y el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol o 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (o 4-hidroxi Tempo o 4-HT), y mezclas de los mismos.

- 20 De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el compuesto nitróxido (o nitroxilo) es el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (o 4-hidroxi Tempo o 4-HT).

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el compuesto nitroaromático contiene un grupo fenólico o un derivado del mismo así como el grupo nitro.

- 25 De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el compuesto nitroaromático se selecciona de entre un grupo que comprende el 4,6-dinitro-2-sec-butilfenol (DNBP) y el 4,6-dinitro-orto-cresol o 4,6-dinitro-2-hidroxitolueno (DNOC), y mezclas de los mismos.

De acuerdo con una de las realizaciones preferentes de la presente invención, el compuesto nitroaromático es el 4,6-dinitro-2-sec-butilfenol (DNBP).

- 30 Consiguientemente, en otra realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento para el uso de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que la corriente que comprende los monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno se trata con dicha composición que comprende uno o más nitróxidos (es decir, nitroxilos) y uno o más compuestos nitroaromáticos, caracterizada porque comprende adicionalmente una o más aminas alifáticas.

- 35

En particular, en otra realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento para el uso de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que dicha composición comprende:

- 40 (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
(b) uno o más compuestos nitroaromáticos, caracterizado porque dicha composición comprende adicionalmente una o mas
(c) aminas,

en el que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 45 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
(ii) alquil aminas terciarias,
(iii) hidroxil alquil amina primaria; y
(iv) una mezcla de las mismas,

y dicha composición se añade a la corriente de monómeros.

- 50 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el procedimiento para el uso de dicha composición de aditivo a base de aminas de la presente invención comprende añadir de 0,01 ppm a 2000 ppm, preferentemente de 1 ppm a 2000 ppm, de dicha composición a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos que

incluyen el estireno, basado en el peso de los monómeros.

Cabe señalar que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, se considera que están incluidas en el presente procedimiento para el uso de dicha composición de aditivo a base de aminas de la presente invención.

- 5 De acuerdo con esto, en otra realización adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo o la adición de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, en o a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que la corriente que comprende los monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno se trata con una composición que comprende uno o más nitróxidos (es decir, nitroxilos) y uno o más compuestos nitroaromáticos, caracterizada porque comprende adicionalmente una o más aminas alifáticas.

15 En particular, en otra realización, la presente invención se refiere también a un procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno mediante el empleo o la adición de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, en o a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que la corriente que comprende los monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno se trata con dicha composición de aditivo a base de aminas que comprende:

- 20 (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
 (b) uno o más compuestos nitroaromáticos,
 caracterizado porque dicha composición comprende adicionalmente una o mas
 (c) aminas,

en el que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 25 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
 (iv) una mezcla de las mismas.

30 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, el procedimiento para el control o la inhibición de la polimerización mediante el empleo de dicha composición de aditivo a base de aminas de la presente invención comprende añadir de aproximadamente 0,01 ppm a aproximadamente 2000 ppm, preferentemente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 2000 ppm, de dicha composición a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, basado en el peso de los monómeros.

35 Cabe señalar que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, se considera que están incluidas en el presente procedimiento para el control y la inhibición de la polimerización mediante el empleo de dicha composición de aditivo a base de aminas de la presente invención.

40 De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, la composición de la presente invención se puede mezclar con la corriente que contiene los monómeros vinílicos aromáticos bien antes de que la corriente entre en el sistema de procesado o bien después de que la corriente haya entrado en el sistema de procesado, si bien preferentemente la composición se añade a la corriente que contiene los monómeros vinílicos aromáticos antes de que comience su procesado de modo que se evite la polimerización de los monómeros vinílicos aromáticos.

De acuerdo con una de las realizaciones de la presente invención, la presente composición se puede usar en un amplio intervalo de temperaturas que incluyen de 50 °C a 180 °C, preferentemente en el intervalo de 60 °C a 180 °C.

La composición de la presente invención se puede preparar de cualquier modo conocido para la preparación de composiciones.

45 De acuerdo con esto, en otra realización adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que uno o más nitróxidos y uno o más compuestos nitroaromáticos, se mezclan en primer lugar y después se añaden una o más de dichas aminas a la mezcla de dichos nitróxidos y compuestos nitroaromáticos.

50 En particular, en otra realización adicional, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de la composición de aditivo a base de aminas de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, comprendiendo el procedimiento:

(A) mezclar uno o más de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y uno o más de dichos compuestos nitroaromáticos, caracterizado porque dicha mezcla de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y dichos compuestos nitroaromáticos se mezcla adicionalmente con una o más de
(B) dichas aminas,

5 en el que dichas aminas se seleccionan de entre el grupo que comprende:

- (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
- (ii) alquil aminas terciarias,
- (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
- (iv) una mezcla de las mismas.

10 En otra realización, la composición de la presente invención se prepara mezclando uno o más compuestos nitróxido, uno o más compuestos nitroaromáticos, y una o más de dichas aminas individualmente o en cualquier combinación posible.

15 Cabe señalar que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, una referencia a la cual se recoge en su totalidad, se considera que están incluidas en el presente procedimiento para la preparación de dicha composición de aditivo a base de aminas de la presente invención.

20 En una de las realizaciones, el inventor ha descubierto que cuando se añade una cualquiera de las siguientes aminas: trietanolamina (TEA), N,N,di-sec-butil-para-fenilendiamina (UOP5), etilendiamina (EDA), tetraetilen-pentamina (TEPA), dibutilamina (DBA), octilamina, dipropilamina (DPA), o dietanolamina (DEA) a una composición de aditivo del estado de la técnica que comprende DNBP y 4HT entonces, de modo sorprendente e inesperado, estas aminas dan como resultado una reducción sustancial de la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en controlar e inhibir la polimerización del estireno para todas las concentraciones del aditivo del estado de la técnica. Por tanto, en cuanto a la presente invención la TEA, la EDA, la TEPA, la UOP5, la DBA, la octilamina y la DEA no son los aditivos/aminas seleccionados, o la presente composición no comprende ninguna de estas aminas.

25 Experimentos

Experimento principal:

30 En los siguientes ejemplos, se dispone una cantidad pesada de estireno destilado y de aditivos en un reactor (reactor tubular o reactor de fondo redondo) equipado con un termómetro y una entrada y salida de nitrógeno o de aire. Se mantiene un flujo suficiente de N₂ o de aire para asegurar una agitación adecuada. Se calienta el contenido del reactor hasta la temperatura seleccionada (120 °C o 135 °C) en un flujo continuo de nitrógeno o de aire durante la duración seleccionada (durante aproximadamente 2 horas). Tras la duración seleccionada, el reactor se enfría hasta una temperatura por debajo de 10 °C, sumergiéndolo en hielo picado. El contenido del reactor se vierte después en un vaso de precipitados que contiene metanol (precipitación con metanol). El precipitado obtenido se filtra, se seca para eliminar el metanol y se pesa. De modo aproximado, para aproximadamente 1,5-2 g de mezcla de polimerización enfriada, se usaron aproximadamente 80 g de metanol a fin de precipitar el polímero formado en la solución de estireno. El peso del precipitado se da como el % de polímero formado en las tablas que siguen.

Cabe señalar que el estireno se purificó antes de su uso para eliminar los estabilizadores.

40 En los siguientes ejemplos, la composición de aditivo del estado de la técnica es una composición que comprende un compuesto nitroaromático y un compuesto nitróxido, en la que el compuesto nitroaromático es el 4,6-dinitro-2-sec-butilfenol (DNBP); y el compuesto nitróxido es el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (o 4 Hidroxi Tempo o 4-HT), que se toman en una cantidad de aproximadamente 100, 200, 300, 400, 500, 1000 ppm en diferentes proporciones en peso de 90:10 [denominada DNBP:4HT (90:10)], 80:20 [denominada DNBP:4HT (80:20)], 70:30 [denominada DNBP:4HT (70:30)], 50:50 [denominada DNBP:4HT (50:50)], 30:70 [denominada DNBP:4HT (30:70)] y 20:80 [denominada DNBP:4HT (20:80)].

45 En los siguientes ejemplos, la presente composición de aditivo es una composición que comprende el 4,6-dinitro-2-sec-butilfenol (DNBP) como compuesto nitroaromático; el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (o 4 Hidroxi Tempo o 4-HT) como nitróxido (DNBP y 4HT); y comprende adicionalmente TIPA, Quadrol, THEED, TBA, o MEA como amina de la presente invención.

50 El inventor ha comparado adicionalmente los resultados de las presentes composiciones con las composiciones de aditivo que comprenden (DNBP y 4HT), y trietanolamina (TEA), N,N,di-sec-butil-para-fenilendiamina (UOP5), etilendiamina (EDA), tetraetilenpentamina (TEPA), dibutilamina (DBA), octilamina, dipropilamina (DPA), o dietanolamina (DEA) con fines comparativos.

55 En los siguientes ejemplos, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 ppm de amina de la presente invención y de la amina con fines comparativos se añaden a aproximadamente 100, 200, 300, 400, 500, 1000 ppm de la mezcla previamente mencionada de compuestos nitróxido y nitroaromático, tomándose dicha mezcla de compuestos

nitróxido y nitroaromático en proporciones en peso de 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 y 20:80.

Experimento 1 -

5 Los resultados del Experimento principal, cuando se realizó en un reactor tubular con 10 g de estireno destilado con un calentamiento hasta 120 °C durante 2 horas, se dan en la Tabla I para dosificaciones de 100 ppm y en la Tabla II para dosificaciones de 200, 300 y 400 ppm de compuestos nitroaromático y nitroaromático tomados en proporciones en peso de 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 y 20:80, a las que se añadieron de 1 a 25 ppm de la amina de la presente invención y de la amina con fines comparativos.

10 **Tabla I** - Composición de aditivo de la presente invención que comprende (DNBP y 4HT), y TIPA, Quadrol, THEED, TBA, o MEA frente a la Composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT; y frente a la Composición de aditivo comparativa que comprende (DNBP y 4HT), y DPA, TEA, EDA, TEPA, UOP5, DBA, octilamina o DEA (con fines comparativos).

Dosificación, principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)	DNBP:4HT (70:30)	DNBP:4HT (50:50)	DNBP:4HT (30:70)	DNBP:4HT (20:80)
100 (Técnica anterior, DNBP y 4HT)	2,50	2,15	1,81	1,6	2,5	4,19
100 + 1 (TIPA)	1,20	0,97	1,16	0,56	0,61	0,72
100 + 2 (TIPA)	1,03	0,87	1,07	0,43	0,44	0,63
100 + 5 (TIPA)	0,86	0,76	0,70	0,25	0,29	0,45
100 + 10 (TIPA)	0,72	0,62	0,60	0,20	0,27	0,40
100 + 20 (TIPA)	0,80	0,72	0,75	0,22	0,39	0,58
100 + 25 (TIPA)	0,98	0,87	0,89	0,32	0,42	0,70
100 + 5 (Quadrol)	1,52	1,28	1,03	0,93	1,64	2,25
100 + 10 (Quadrol)	1,42	1,18	0,90	0,81	1,49	2,01
100 + 20 (Quadrol)	1,55	1,25	1,05	0,92	1,75	2,15
100 + 25 (Quadrol)	1,82	1,40	1,21	1,05	1,85	2,35
100 + 5 (THEED)	1,57	1,35	1,0	0,98	1,69	2,20
100 + 10 (THEED)	1,40	1,16	0,93	0,82	1,55	2,05
100 + 20 (THEED)	1,58	1,22	1,10	0,95	1,71	2,10
100 + 25 (THEED)	1,80	1,35	1,15	1,10	1,80	2,30
100 + 5 (TBA)	2,0	1,70	1,41	1,12	1,92	3,84
100 + 10 (TBA)	1,81	1,45	1,36	1,0	1,72	3,52
100 + 20 (TBA)	2,11	1,94	1,71	1,53	2,03	3,73
100 + 25 (TBA)	2,24	1,93	1,84	1,63	2,22	3,93
100 + 5 (MEA)	2,48	2,15	1,95	1,65	2,48	4,02
100 + 10 (MEA)	2,51	2,08	1,89	1,74	2,55	4,15
100 + 20 (MEA)	2,46	2,09	2,0	1,77	2,61	4,21
100 + 25 (MEA)	2,58	2,21	1,98	1,80	2,59	4,20
100 + 5 (DPA)	2,40	2,03	1,65	1,40	2,33	3,95
100 + 10 (DPA)	2,44	2,01	1,64	1,48	2,37	4,06
100 + 20 (DPA)	2,55	2,22	1,92	1,71	2,55	4,28
100 + 25 (DPA)	2,51	2,25	1,96	1,79	2,62	4,29

(continuación)

Dosificación, principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)	DNBP:4HT (70:30)	DNBP:4HT (50:50)	DNBP:4HT (30:70)	DNBP:4HT (20:80)
100 (Técnica anterior, DNBP y 4HT)	2,50	2,15	1,81	1,6	2,5	4,19
100 + 5 (TEA)	2,64	2,33	2,0	1,93	2,95	4,43
100 + 10 (TEA)	2,74	2,5	2,23	2,0	3,26	4,37
100 + 20 (TEA)	2,82	2,55	2,33	2,16	3,36	4,53
100 + 25 (TEA)	2,96	2,67	2,55	2,27	3,54	4,63
100 + 5 (EDA)	2,60	2,22	2,03	1,84	2,70	4,23
100 + 10 (EDA)	2,66	2,21	2,05	1,90	2,75	4,31
100 + 20 (EDA)	2,62	2,28	2,15	1,96	2,56	4,32
100 + 25 (EDA)	2,71	2,35	2,25	2,05	2,89	4,44
100 + 5 (TEPA)	2,66	2,21	2,0	1,89	2,75	4,39
100 + 10 (TEPA)	2,69	2,25	2,08	1,92	2,70	4,35
100 + 20 (TEPA)	2,70	2,34	2,15	1,95	2,85	4,41
100 + 25 (TEPA)	2,75	2,31	2,20	1,89	2,95	4,43
100 + 5 (UOP5)	2,70	2,26	2,06	1,88	2,76	4,39
100 + 10 (UOP5)	2,68	2,23	2,08	1,92	2,80	4,36
100 + 20 (UOP5)	2,60	2,58	2,11	2,05	2,82	4,45
100 + 25 (UOP5)	2,63	2,78	2,20	2,11	2,80	4,52
100 (Técnica anterior, DNBP y 4HT)	2,50	2,15	1,81	1,6	2,5	4,19
100 + 5 (DBA)	2,58	2,18	2,10	1,95	2,88	4,20
100 + 10 (DBA)	2,65	2,25	2,11	1,90	2,95	4,20
100 + 20 (DBA)	2,75	2,30	2,16	2,05	2,92	4,25
100 + 25 (DBA)	2,85	2,33	2,25	2,15	3,0	4,32
100 + 5 (Octilamina)	2,48	2,19	2,02	1,86	2,83	4,05
100 + 10 (Octilamina)	2,44	2,21	2,05	1,90	2,79	4,02
100 + 20 (Octilamina)	2,70	2,25	2,09	1,99	2,81	4,15
100 + 25 (Octilamina)	2,78	2,16	2,10	2,11	2,86	4,27
100 + 5 (DEA)	2,55	2,2	2,07	1,90	2,65	4,23
100 + 10 (DEA)	2,60	2,22	2,10	1,95	2,75	4,33
100 + 20 (DEA)	2,66	2,26	2,10	1,99	2,82	4,36
100 + 25 (DEA)	2,68	2,33	2,15	2,10	2,90	4,40

En la Tabla I, 100 ppm es la dosificación del principio activo de DNBP y 4HT en diversas proporciones dadas de 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 y 20:80, y se añaden 1, 2, 5, 10, 20 y 25 ppm de la amina seleccionada a esos 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT.

Tabla 2 -Composición de aditivo de la presente invención que comprende (DNBP y 4HT), y TIPA, Quadrol, THEED, TBA, o MEA frente a la Composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT; y frente a la Composición de aditivo comparativa que comprende (DNBP y 4HT), y DPA, TEA, EDA, TEPA, UOP5, DBA, octilamina o DEA (con fines comparativos)

		DNBP y 4HT en una proporción de 90:10 y la tercer amina es												
Dosificación, principio activo (ppm)	DNBP + 4HT**	TIPA	Quadrol	THEED	TBA	TEA	DPA	EDA	TEPA	UOP5	DBA	MEA	DEA	Octilamina
200 + 10 ppm*	1,10	0,15	0,31	0,35	1,10	1,16	1,14	1,12	1,10	1,13	1,15	0,92	1,15	1,12
300 + 15 ppm*	0,22	0	0	0	0,25	0,27	0,30	0,25	0,28	0,25	0,31	0,11	0,28	0,26
400 + 20 ppm*	0,1	0	0	0	0,14	0,18	0,18	0,15	0,15	0,17	0,18	0	0,15	0,28

En la Tabla II, 200, 300 y 400 ppm es la dosificación del principio activo de DNBP y 4HT en la proporción de 90:10, y se añaden 10, 15 y 20 ppm de la amina seleccionada a esos 200, 300 y 400 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT.

Los datos experimentales anteriores confirman el efecto sinérgico, y los efectos técnicos y ventajas, sorprendentes e inesperados, de la composición de aditivo de la presente invención que comprende: DNBP, 4HT y TIPA; DNBP, 4HT y Quadrol; DNBP, 4HT y THEED; DNBP, 4HT y TBA; y DNBP, 4HT y MEA.

5 Como puede observarse a partir de los datos anteriores, con la adición de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 ppm de TIPA, Quadrol, THEED o TBA a aproximadamente 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT, respectivamente tomados en proporciones en peso de 90:10, 80:20, 70:30, 50:50, 30:70 y 20:80, la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT para el control y la inhibición de la polimerización del estireno, generalmente mejora de modo sorprendente e inesperado.

10 Como puede verse, la mejora de la eficacia del aditivo del estado de la técnica cuando se añade TIPA o Quadrol o THEED o TBA generalmente es sustancial para todas las concentraciones. Sin embargo, la mejora de la eficacia para el Quadrol, la THEED o la TBA no es tan sustancial como para la TIPA, y para la TBA no es tan sustancial como para el Quadrol o la THEED. Por tanto, en cuanto a la presente invención, la TIPA es la amina/aditivo de mayor preferencia, y el Quadrol y la THEED son las aminas/aditivos preferentes, y la TBA es una de las aminas/aditivos seleccionados.

15 Cabe señalar que, de modo sorprendente e inesperado, con el aumento de la concentración de TIPA o Quadrol o THEED o TBA, es decir, cuando se añaden aproximadamente 20 ppm o más de TIPA o Quadrol o THEED o TBA a la mezcla de DNBP y 4HT, se reduce la eficacia de inhibición de la polimerización de la presente composición de aditivo, por razones que se desconocen actualmente.

20 Como puede observarse a partir de los datos anteriores, de modo sorprendente e inesperado, la composición de aditivo que comprende 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT; y 5, 10, 20 y 25 ppm de MEA generalmente no es eficaz. Sin embargo, la composición de aditivo que comprende 200, 300 y 400 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT; y 10, 15 y 20 ppm, respectivamente, de MEA generalmente es muy eficaz. Así pues, en cuanto a la presente invención, la MEA es una de las elecciones preferidas cuando se emplean cantidades mayores de la mezcla de DNBP y 4HT.

25 Como puede verse a partir de los datos anteriores, la composición de aditivo que comprende DNBP, 4HT y DPA da como resultado sólo una mejora mínima de la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT para el control y la inhibición de la polimerización del estireno. Por tanto, en cuanto a la presente invención, la DPA no es la amina/aditivo seleccionado.

30 Como puede verse a partir de los datos anteriores, las aminas comparativas que incluyen TEA, EDA, TEPA, UOP5, DBA, octilamina, DEA, de modo sorprendente e inesperado, dan como resultado una reducción sustancial de la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT para el control y la inhibición de la polimerización del estireno para todas las concentraciones del aditivo del estado de la técnica. Por tanto, en cuanto a la presente invención la TEA, la EDA, la TEPA, la UOP5, la DBA, la octilamina y la DEA no son los aditivos/aminas seleccionados, o la presente composición no comprende ninguna de estas aminas.

35 De acuerdo con esto, en vista de los datos experimentales anteriores y del análisis de los mismos, se puede concluir que solamente las composiciones de aditivo de la presente invención que comprenden DNBP, 4HT y TIPA; DNBP, 4HT y Quadrol; DNBP, 4HT y THEED; DNBP, 4HT y TBA; y DNBP, 4HT y MEA, de modo sorprendente e inesperado, dan como resultado una mejora de la eficacia en cuanto al control e inhibición de la polimerización por parte de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT, y estos hallazgos
40 confirman el efecto sinérgico de las presentes composiciones.

Experimento 2 -

45 En vista de las ventajas inesperadas de la composición de aditivo de la presente invención, se realizaron experimentos adicionales al experimento principal anterior en un reactor tubular con 10 g de estireno destilado con calentamiento hasta 135 °C durante 2 horas en un flujo continuo de nitrógeno, y los resultados del mismo se proporcionan en la Tabla III.

Tabla III

Dosificación del principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)	DNBP:4HT (70:30)
500	6,51	5,52	5,29
1000	3,11	2,64	2,02
500 + 5 TIPA	3,50	3,04	2,48
500 + 10 TIPA	3,21	2,81	2,24
500 + 15 TIPA	3,09	2,67	2,11
500 + 20 TIPA	3,01	2,60	1,98

5 Se puede observar a partir de la Tabla III que la presente composición que comprende (DNBP y 4HT) y TIPA es eficaz incluso a dosificaciones mayores y a mayor temperatura. La presente composición que comprende 500 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT en proporciones de 90:10, 80:20 y 70:30 con tan solo 15 ppm de TIPA (un 2,91 % de la composición total) tiene la misma eficacia para el control y la inhibición de la polimerización del estireno que 1000 ppm de la composición del estado de la técnica sin TIPA, lo que confirma que la presente composición es capaz de conseguir la misma eficacia para el control y la inhibición de la polimerización del estireno con la mitad de dosificación de la composición del estado de la técnica, dando como resultado, de este modo, una serie de beneficios económicos y medioambientales.

10 También se puede observar a partir de la Tabla III que la polimerización del estireno se reduce sustancialmente tan sólo con la adición de 5 ppm (un 0,99 % de la composición total), 10 ppm (un 1,96 % de la composición total), 15 ppm (un 2,91 % de la composición total), o 20 ppm (un 3,85 % de la composición total) de TIPA a 500 ppm de la composición de aditivo del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT.

15 También se puede observar a partir de la Tabla III que tan sólo con la adición de un 0,99 % a un 3,85 % de TIPA de la composición total, la presente invención que comprende DNBP, 4HT y TIPA demuestra un aumento sucesivo de la eficacia de la composición de aditivo del estado de técnica para el control y la inhibición de la polimerización del estireno, es decir, reduce sucesivamente el % de polimerización del 3,50 % al 3,01 % para una proporción de DNBP y 4HT de 90:10, del 3,04 % al 2,60 % para una proporción de DNBP y 4HT de 80:20, y del 2,48 % al 1,98 % para una proporción de DNBP y 4HT de 70:30.

20 También se puede observar a partir de la Tabla III que hay una reducción de aproximadamente 1,82 a 2,67 veces de la formación de polímero cuando la presente composición comprende DNBP y 4HT y tan solo aproximadamente 1 o 2 ppm de TIPA, en comparación con la composición de aditivo del estado de la técnica, lo que también confirma el efecto sinérgico de la presente composición.

Estos hallazgos confirman también el efecto sinérgico de la presente composición.

Experimento 3 -

25 Los resultados del anterior experimento principal, cuando se realizaron en un reactor tubular con 10 g de estireno destilado con calentamiento hasta 135 °C durante 2 horas con flujo de aire, se dan en la Tabla IV.

Tabla IV

Dosificación del principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)	DNBP:4HT (70:30)
500	9,74	3,91	3,13
500 + 5 Activador	3,2	1,82	1,01
500 + 10 Activador	2,91	1,53	0,85
500 + 15 Activador	2,71	1,21	0,62
500 + 20 Activador	2,63	1,10	0,53

30 Se puede observar a partir de la Tabla IV que la presente composición es eficaz y efectiva incluso a altas dosificaciones, altas temperaturas y con flujo de aire, y se mantiene la tendencia de los datos de la Tabla III.

También se puede observar a partir de la Tabla IV que la polimerización del estireno se reduce sustancialmente tan sólo con la adición de 5 ppm (un 0,99 % de la composición total), 10 ppm (un 1,96 % de la composición total), 15 ppm (un 2,91 % de la composición total), o 20 ppm (un 3,85 % de la composición total) de TIPA a 500 ppm de la composición de aditivo del estado de la técnica.

35 También se puede observar a partir de la Tabla IV que tan sólo con la adición de un 0,99 % a un 3,85 % de TIPA de la composición total, la presente invención que comprende DNBP, 4HT y TIPA demuestra un aumento sucesivo de la eficacia de la composición de aditivo del estado de técnica para el control y la inhibición de la polimerización del estireno, es decir, reduce sucesivamente el % de polimerización del 3,2 % al 2,63 % para una proporción de DNBP y 4HT de 90:10, del 1,82 % al 1,10 % para una proporción de DNBP y 4HT de 80:20, y del 1,10 % al 0,53 % para una proporción de DNBP y 4HT de 70:30.

40 También se puede observar a partir de la Tabla IV que hay una reducción de aproximadamente 2,15 a 5,9 veces de la formación de polímero cuando la presente composición comprende DNBP y 4HT y tan solo aproximadamente 1 o 2 ppm de TIPA en comparación con la composición de aditivo del estado de la técnica, lo que también confirma el efecto sinérgico de la presente composición.

45 Estos hallazgos confirman también el efecto sinérgico de la presente composición, y que la presente composición es capaz de conseguir una eficacia mucho mejor para el control y la inhibición de la polimerización del estireno con la misma dosificación de la composición del estado de la técnica dando como resultado, de este modo, una serie de

beneficios económicos y medioambientales.

Experimento 4 -

5 Los resultados del anterior experimento principal, cuando se realizó en un reactor de fondo redondo con 100 g de estireno destilado, estando equipado el reactor con un agitador mecánico para tener un flujo continuo de nitrógeno con agitación, con calentamiento hasta 120 °C durante 2 horas, se dan en la Tabla V. En este experimento, al cabo de 2 horas, cuando se enfría el reactor, se toma una pequeña porción de la mezcla en un tubo de ensayo y se enfría hasta una temperatura por debajo de 10 °C. En confirmación de los anteriores resultados inesperados, se llevó a cabo este experimento sólo para las proporciones de 90:10 y 80:20 de DNBP y 4HT.

Tabla V

Dosificación del principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)
100 (Estado de la técnica)	13,08	11,21
100 + 1 TIPA	3,62	3,52
100 + 2 TIPA	3,41	2,82
100 + 8 TIPA	2,8	
100 + 10 TIPA	2,6	

10 Se entiende a partir de la anterior Tabla V que cuando se añaden solamente 1 ppm, 2 ppm, 8 ppm o 10 ppm de TIPA a 100 ppm de la composición del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT en una proporción de 90:10 o 80:20 de DNBP y 4HT, la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica para el control y la inhibición de la polimerización del estireno se mejora sustancialmente, de modo sorprendente e inesperado.

15 Se puede observar a partir de la Tabla V que la polimerización del estireno se reduce sustancialmente cuando se añaden solamente 1, 2, 8 o 10 ppm de TIPA, a 100 ppm de la composición de aditivo del estado de la técnica, lo que confirma el efecto sinérgico de la presente composición.

20 También se puede observar a partir de la Tabla V que hay una reducción de aproximadamente 3,18 a 5,03 veces de la formación de polímero cuando la presente composición comprende DNBP y 4HT y tan solo aproximadamente 1 o 2 ppm de TIPA en comparación con la composición de aditivo del estado de la técnica, lo que también confirma el efecto sinérgico de la presente composición.

También se puede observar a partir de la Tabla V que un aumento de la dosificación de TIPA a la composición de aditivo del estado de la técnica reduce sucesivamente la polimerización del estireno.

Experimento 5 -

25 Los resultados del anterior experimento principal, cuando se realizó en un reactor de fondo redondo con 100 g de estireno destilado, estando equipado el reactor con un agitador mecánico, con calentamiento hasta 120 °C durante 2 horas, se dan en la Tabla VI. En este experimento, al cabo de 2 horas, cuando se enfría el reactor, se toma una pequeña porción de la mezcla en un tubo de ensayo y se enfría hasta una temperatura por debajo de 10 °C. Adicionalmente, se purga el N₂ a través del sistema durante 10 minutos y, a continuación, se lleva a cabo la polimerización sin ningún flujo de gas y con agitación.

Tabla VI

Dosificación del principio activo (ppm)	DNBP:4HT (90:10)	DNBP:4HT (80:20)	DNBP:4HT (70:30)	DNBP:4HT (50:50)
200 (Estado de la técnica)	3,9	2,65	2,30	0,83
100 + 1 TIPA	4,5	2,95	1,51	1,02
100 + 2 TIPA	4,22	2,88	1,24	0,81
100 + 4 TIPA	4,0	2,62		

35 A partir de la Tabla VI, se puede observar que la presente composición, que comprende 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT en proporciones de 90:10 y 80:20 con tan solo 4 ppm de TIPA (un 3,8 % de la composición total), tiene la misma eficacia para el control y la inhibición de la polimerización del estireno que 200 ppm de la composición del estado de la técnica sin TIPA, lo que confirma que la presente composición es capaz de conseguir la misma eficacia para el control y la inhibición de la polimerización del estireno con la mitad de dosificación de la composición del estado de la técnica dando como resultado, de este modo, una serie de beneficios económicos y medioambientales.

Análogamente, la presente composición que comprende 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT en una proporción de 80:20 con tan solo 2 ppm de TIPA (un 1,96 % de la composición total) tiene la misma eficacia para el control y la inhibición de la polimerización del estireno que 200 ppm de la composición del estado de la técnica sin TIPA.

5 De modo inesperado, la presente composición que comprende 100 ppm de la mezcla de DNBP y 4HT en una proporción de 70:30 con tan solo 1 ppm de TIPA (un 0,99 % de la composición total) o 2 ppm de TIPA (un 1,96 % de la composición total) tiene una eficacia mucho mejor para el control y la inhibición de la polimerización del estireno que 200 ppm (doble de la dosificación de la presente composición) de la composición del estado de la técnica sin TIPA.

10 Se entiende también, a partir de la Tabla V anterior, que cuando se añaden solamente 1 ppm, 2 ppm, o 4 ppm de TIPA a 100 ppm de la composición del estado de la técnica que consiste en DNBP y 4HT en una proporción de 90:10 o 80:20 de DNBP y 4HT, la eficacia de la composición de aditivo del estado de la técnica para el control y la inhibición de la polimerización del estireno se mejora sucesivamente, de modo sorprendente e inesperado, es decir, el % de polimerización se reduce del 4,5 % al 4,0 % o del 2,95 % al 2,62 %.

Estos hallazgos confirman también el efecto sinérgico de la presente composición.

15 Los resultados experimentales anteriores confirman que la composición proporcionada en el presente documento es muy superior a la composición del estado de la técnica y, por tanto, tiene ventajas técnicas y efectos sorprendentes con respecto a la composición de aditivo del estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Composición de aditivo a base de aminas para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno que comprende:
- 5 (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
 (b) uno o más compuestos nitroaromáticos,
caracterizada porque dicha composición comprende adicionalmente una o mas
 (c) aminas,
- en la que dichas aminas se seleccionan de entre un grupo que comprende:
- 10 (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
 (ii) alquil aminas terciarias,
 (iii) hidroxil alquil aminas primarias; y
 (iv) mezclas de las mismas.
2. Composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicha hidroxil alquil amina terciaria se selecciona de entre un grupo que consiste en la tris(2-hidroxiopropil)amina (TIPA); la N,N,N',N-tetraquis(2-hidroxiopropil)etilen-diamina; y la N,N,N',N'-tetraquis(2-hidroxietyl)etilen-diamina) (THEED).
- 15 3. Composición de aditivo de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicha alquil amina terciaria es la tris-*n*-butilamina (TBA).
4. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha hidroxil alquil amina primaria es la monoetanolamina (MEA).
- 20 5. Composición de aditivo a base de aminas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y dichos compuestos nitroaromáticos se toman en una proporción que varía de 99:1 a 1:99 en peso.
6. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicha composición comprende:
- 25 a) de un 50 a un 99,5 % en peso de I) una mezcla de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y dichos compuestos nitroaromáticos; y
 b) de un 0,5 a un 50 % en peso de II) dichas aminas.
7. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que de 0,01 a 2000 ppm de dicha composición se añaden a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos, en base al peso de los monómeros.
- 30 8. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) se seleccionan de entre el grupo que comprende el di-*tert*-butilnitroxilo, la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, el 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol, la 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, y derivados de los mismos; y dinitróxidos y derivados que comprenden el sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), el succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), el adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo), y mezclas de los mismos.
- 35 9. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que dicho compuesto nitroaromático contiene un grupo fenólico o derivado del mismo, así como el grupo nitro.
10. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que dicho compuesto nitroaromático se selecciona de entre un grupo que comprende el 4,6-dinitro-2-*sec*-butilfenol (DNBP) y el 4,6-dinitro-orto-cresol o 4,6-dinitro-2-hidroxitolueno (DNOC), y mezclas de los mismos.
- 40 11. Composición de aditivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que dicha composición no comprende trietanolamina (TEA), N,N-di-*sec*-butil-*para*-fenilendiamina (UOP5), etilendiamina (EDA), tetraetilenpentamina (TEPA), dibutilamina (DBA), octilamina, dipropilamina (DPA), ni dietanolamina (DEA).
- 45 12. Un procedimiento de control e inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos que incluyen el estireno mediante la adición de la composición de aditivo a base de aminas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 a una corriente de monómeros, en el que dicha composición comprende:
- 50 (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
 (b) uno o más compuestos nitroaromáticos,
caracterizado porque dicha composición comprende adicionalmente una o mas
 (c) aminas,

en el que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
- (ii) alquil aminas terciarias,
- (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
- (iv) mezclas de las mismas.

5

13. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que se añaden de 0,01 a 2000 ppm de dicha composición a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos, en base al peso de los monómeros.

14. Un procedimiento de uso de la composición de aditivo a base de aminas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, en el que dicha composición comprende:

10

- (a) uno o más compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo); y
 - (b) uno o más compuestos nitroaromáticos,
- caracterizado porque** dicha composición comprende adicionalmente una o mas
- (c) aminas,

15

en el que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
- (ii) alquil aminas terciarias,
- (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
- (iv) mezclas de las mismas,

20

y dicha composición se añade a la corriente de monómeros.

15. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que se añaden de 0,01 a 2000 ppm de dicha composición a la corriente de monómeros vinílicos aromáticos, en base al peso de los monómeros.

16. Un procedimiento de preparación de la composición de aditivo a base de aminas de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11 para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos que incluyen el estireno, comprendiendo dicho procedimiento:

25

- (A) mezclar uno o más de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y uno o más de dichos compuestos nitroaromáticos,
- caracterizado porque** dicha mezcla de dichos compuestos nitróxido (es decir, nitroxilo) y dichos compuestos nitroaromáticos se mezcla adicionalmente con una o más de
- (B) dichas aminas,

30

en el que dicha amina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- (i) hidroxil alquil aminas terciarias,
- (ii) alquil aminas terciarias,
- (iii) hidroxil alquil amina primaria; y
- (iv) mezclas de las mismas.

35

17. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, en el que dicho uno o más compuestos nitróxido, dicho uno o más compuestos nitroaromáticos, y dicha una o más aminas se mezclan individualmente.