

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 577**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.09.2008** E 08165122 (6)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016** EP 2055691

54 Título: **Procedimiento para la estabilización de monómeros con insaturación olefínica**

30 Prioridad:

02.11.2007 DE 102007052891

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

28.02.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
RELLINGHAUSER STRASSE 1-11
45128 ESSEN, DE**

72 Inventor/es:

**WEYLER, STEFANIE, DR.;
JAMES, PHILLIP, DR.;
ERPELDINGER, OLIVER;
NEUMANN, MANFRED, DR. y
KRAUSHAAR, FRANK, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 603 577 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

Procedimiento para la estabilización de monómeros con insaturación olefínica

5 La invención se refiere a una composición estabilizante que es apropiada para estabilizar monómeros con insaturación olefínica durante la producción, purificación y almacenaje, y a un procedimiento correspondiente a tal efecto.

10 Durante la obtención de monómeros con insaturación olefínica, como por ejemplo eteno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, ácido (met)acrílico, (met)acrilatos, acroleína, acrilonitrilo, o compuestos aromáticos vinil-substituidos, estos monómeros con insaturación olefínica se someten a varios pasos de procedimiento de purificación, como por ejemplo destilación o extracción, para eliminar productos secundarios o impurezas indeseables. En especial los pasos de producción y destilación se llevan a cabo a temperatura elevada.

15 Por lo tanto, los monómeros con insaturación olefínica tienden a la polimerización no deseada ya durante el proceso de obtención y/o purificación. El peligro de una polimerización existe en todos los monómeros citados anteriormente – en especial a temperatura elevada. No obstante, algunos de estos monómeros con insaturación olefínica, como por ejemplo butadieno, tienden también a una polimerización espontánea, casi siempre fuertemente exotérmica, y por lo tanto peligrosa, ya durante el almacenaje.

20 No obstante, tampoco se desea la polimerización, más bien lenta, de monómeros con insaturación olefínica durante la producción y purificación. Por una parte se llega a depósitos de polímeros en los reactores y las columnas, por otra parte a una reducción cuantitativa de monómeros disponibles. Los depósitos de polímero pueden conducir, entre otras cosas, a una transferencia de calor reducida en componentes de instalación aislados y, por consiguiente, a una productividad reducida.

25 Por lo demás, componentes de instalación, como por ejemplo filtros, se pueden revestir y obtener con el polímero no deseado. Esto tiene como consecuencia interrupciones extraordinarias de la producción, para poder llevar a cabo una limpieza de la instalación. Cada interrupción trae consigo costes de reparación y limpieza por una parte, por otra parte una parada provoca también un descenso de producción, de modo que siempre se intenta evitar las mismas, o bien minimizar su número en la medida de lo posible.

30 Por consiguiente, a los monómeros con insaturación olefínica se añaden generalmente aditivos ya durante el procedimiento de obtención, que se denominan inhibidores, o también retardadores (retarder) de polimerización. Como ya indica el nombre, los inhibidores de polimerización son aptos para impedir completamente polimerizaciones no deseadas. Sin embargo, los inhibidores de polimerización se consumen rápidamente, de modo que el contenido en polímero aumenta tanto como si no se hubiera añadido un aditivo, ya en un corto intervalo de tiempo. Por el contrario, los inhibidores de polimerización nunca pueden evitar completamente la polimerización, sino que únicamente la retardan. En este caso, éstos se consumen de modo sensiblemente más lento que los inhibidores de polimerización.

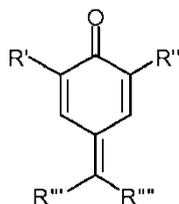
35 Ambos tipos de inhibición de la polimerización tienen su razón de ser en la obtención de monómeros. En el caso de alimentación continua de inhibidores de polimerización frescos se puede conseguir que, durante un proceso de producción que transcurre sin fallos, el contenido de polimerización se mantiene en un nivel muy reducido, o bien se puede evitar una polimerización por completo. Por el contrario, los inhibidores de polimerización son de máxima importancia en el caso de parada de la alimentación de aditivos, ya que también evitan aún una polimerización más intensa mediante su eficacia más prolongada, si los inhibidores de polimerización se han consumido desde hace tiempo. Por regla general se emplean ambos tipos de aditivos en combinación entre sí.

40 Los inhibidores de polimerización, que se describen frecuentemente en la literatura, son, a modo de ejemplo, los denominados radicales nitroxilo estables libres, como 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-óxido (TEMPO), o derivados del mismo. Como inhibidores de polimerización se emplean generalmente compuestos nitroaromáticos, como por ejemplo 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DNBP), 2,4-dinitrofenol (DNP) o 4,6-dinitro-orto-cresol (DNOC). Los compuestos nitroaromáticos muestran buenas propiedades retardantes, pero también poseen inconvenientes de mucho peso. Por regla general, éstos son fuertemente tóxicos y poseen propiedades cancerígenas, mutágenas y/o tóxicas para la reproducción. Por lo tanto, el empleo de estos compuestos nitroaromáticos requiere medidas de seguridad del usuario correspondientemente elevadas. Por lo demás, en la combustión de residuos que contienen compuestos nitroaromáticos de las columnas de destilación se liberan gases de NO_x contaminantes. También se intenta evitar esto en la medida de lo posible.

50 Para evitar la polimerización en la obtención de compuestos con insaturación vinílica, además de las clases de sustancias citadas anteriormente, existen muchos aditivos conocidos por la literatura que se pueden emplear, como

por ejemplo C- y/o N-nitrosocompuestos, hidroxilaminas y oximas. Todas estas clases de sustancias poseen, al igual que los compuestos nitroaromáticos, una fracción bastante elevada de átomos de nitrógeno no deseados, que se pueden liberar como NO_x en el posterior proceso de combustión de los residuos de destilación.

5 Otra clase de sustancias conocida para la inhibición de esta polimerización no deseada son quinonmetidas según la estructura I:



(I)

El empleo de de esta clase de sustancias para la inhibición de la polimerización de estireno se describe por Bacha et al. en el documento US 4 003 800, como también en el documento US 4 040 911, pudiendo ser los substituyentes de tipo R''' y R'''' hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, o un grupo fenilo, en caso dado alquil-substituido.

10 También los documentos EP 0 737 659 y EP 0 737 660 describen quinonmetidas para la estabilización de monómeros, presentando las quinonmetidas empleadas en el documento EP 0 737 659 hidrógeno como substituyente de tipo R''' y grupos arilo o heteroarilo, que pueden presentar, en caso dado, otros substituyentes, como substituyente de tipo R''''.

15 Por el contrario, el documento EP 0 737 660 describe el empleo de quinonmetidas con substituyentes de tipo R''''', seleccionados a partir de -CN, -COOR, -COR, -OCOR, -CONRR y -PO(OR)₂, pudiendo ser R hidrógeno, un grupo alquilo, cicloalquilo, fenilo o arilo. También en el documento EP 0 737 660 se describe el empleo de estas quinonmetidas con substituyentes fuertemente electroattractores en combinación con radicales nitroxilo.

20 Algunas publicaciones de patente describen el empleo de quinonmetidas en combinación con otros aditivos conocidos para la inhibición de la polimerización. En los documentos WO 99/48896 y US 2005/0027150 se describen quinonmetidas en las que R''' = hidrógeno y R'''' = grupos arilo, que también pueden estar substituidos en caso dado, en combinación con hidroxilaminas. Por el contrario, el documento US 2006/0020089 describe estas quinonmetidas en combinación con 4-terc-butilcatecol. Eldin en el documento US 2004/0034247 describe quinonmetidas con R''' = hidrógeno y R'''' = hidrógeno, grupos alquilo o arilo, en combinación con hidroxilaminas y derivados de catecol. Nakajima et al. describen además ácidos sulfónicos y quinonmetidas con R''' = hidrógeno y R'''' = grupo fenilo, que pueden estar substituidos en caso dado, para la inhibición de la polimerización, pudiéndose emplear también adicionalmente radicales nitroxilo estables libres.

El documento WO 01/40404 A1 describe una composición de aditivos para la inhibición de la polimerización. En éste se describe una composición constituida por un donador de hidrógeno o un aceptor de electrones y un radical nitroxilo, siendo concebibles como aceptores de electrones también quinonmetidas.

30 Ma et al. describen en US 2006/0283699 una composición de inhibidor de polimerización, que presenta al menos un nitrosocompuesto como inhibidor de polimerización. Esta composición de inhibidor de polimerización puede presentar, entre otros, también radicales nitroxilo, así como quinonmetidas.

35 Benage et al. en WO 02/33025 A2 describen una composición de inhibidor de polimerización constituida por al menos una C-nitrosoanilina y un óxido de quinonimina, y al menos un compuesto seleccionado, entre otros, a partir de quinonalquidas, compuestos de nitroxilo.

40 Era tarea de la presente invención poner a disposición una composición estabilizante para monómeros con insaturación olefínica con una toxicidad reducida frente al estado de la técnica. En especial se debía poner a disposición un retardador que presentara una toxicidad reducida frente a los compuestos nitroaromáticos empleados frecuentemente hasta la fecha, pero simultáneamente una actividad de retardador comparable a la de retardadores según el estado de la técnica, y que pudiera presentar efectos sinérgicos con los radicales nitroxilo.

45 Sorprendentemente se descubrió que los compuestos según la estructura (II) son apropiados como retardador para monómeros con insaturación olefínica. De este modo, los compuestos según la estructura (II) muestran actividades de retardador comparables en relación con el retardador convencional 2,4-dinitro-6-sec-butifenol (DNBP) (véase ejemplo 7 y 10). Esto era completamente sorprendente, ya que las quinonmetidas se citan ciertamente en el estado de la técnica en relación con la inhibición de la polimerización, pero en el caso de estas quinonmetidas, que

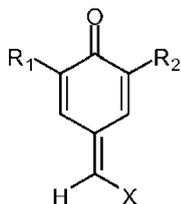
presentan como sustituyentes de tipo X grupos fuertemente electroattractores, se trata de inhibidores de polimerización clásicos, que no presentan ningún tipo de actividad de retardador (véase ejemplos 4-6). Por el contrario, a su vez no todos los compuestos de la clase de sustancias de las quinonmetidas muestran una acción respecto a la inhibición de la polimerización (véase ejemplo 2).

- 5 Por consiguiente, en el caso de las quinonmetidas según la estructura (II) se trata, por el contrario, de retardadores con actividad sorprendentemente elevada, que presentan, en combinación con radicales nitroxilo, una acción como composición estabilizante mejorada frente a la combinación de radicales nitroxilo con compuestos nitroaromáticos, como por ejemplo DNBP (véase ejemplos 13-17). La combinación de las quinonmetidas según la estructura (II) y radicales nitroxilo muestra un efecto sinérgico frente a las sustancias aisladas.
- 10 Debido a la estructura de las quinonmetidas es de esperar una mejor toxicidad frente a los compuestos nitroaromáticos. Del mismo modo, mediante el empleo de estas quinonmetidas según la estructura (II) se puede reducir la emisión gases de escape de NO_x frente a las emisiones de NO_x en el caso de empleo de compuestos nitroaromáticos como retardadores.

- 15 La estabilidad de las quinonmetidas según la estructura (II) se da en todos los disolventes polares, de modo que el empleo de estas quinonmetidas como disolución posibilita un manejo más sencillo. En este caso es ventajoso que, en el caso del disolvente, no se debe tratar necesariamente de un monómero a estabilizar. La acción retardante tampoco se reduce en el caso de adición de quinonmetida en otros disolventes (véase el ejemplo 10a-10c).

Es objeto de la invención un procedimiento para la estabilización de monómeros con insaturación olefínica, que se distingue por que se añade una composición que contiene retardador (AB), que presenta

- 20
- un disolvente (A), seleccionado a partir de hidrocarburos saturados o insaturados, ramificados y/o no ramificados, cíclicos y/o de cadena lineal, alifáticos o aromáticos, éteres o ésteres, que presentan respectivamente 4 a 20 átomos de carbono, o metanol, y
 - al menos un retardador (B) según la estructura (II),



(II)

- 25
- con:
- X = -O-R₃,
- R₁ y R₂ = grupo metilo o *terc*-butilo,
- 30 R₃ = grupo metilo,
- a un monómero con insaturación olefínica o una mezcla de monómeros que presenta al menos un monómero con insaturación olefínica.

- 35 Es otro objeto de la invención una composición de monómeros que se distingue por que la composición de monómeros presenta de 10 ppb (m/m) a 100.000 ppm (m/m), referido al monómero con insaturación olefínica, de al menos un retardador (B) según la estructura (II).

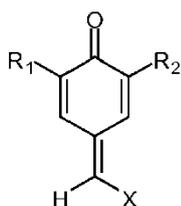
Es igualmente objeto de esta invención una composición que contiene retardador, que presenta

- un disolvente (A), seleccionado a partir de benceno, tolueno, etilbenceno o estireno, y

- al menos un retardador (B) según la estructura (II).

El procedimiento para la estabilización de monómeros con insaturación olefínica según la invención se distingue por que se añade una composición que contiene retardador (AB), que presenta

- 5
- un disolvente (A), seleccionado a partir de hidrocarburos saturados o insaturados, ramificados y/o no ramificados, cíclicos y/o de cadena abierta, alifáticos o aromáticos, éteres o ésteres, que presentan respectivamente 4 a 20 átomos de carbono, o metanol, y
 - al menos un retardador (B) según la estructura (II),



(II)

10

con:

$X = -O-R_3$,

R_1 y R_2 = grupo metilo o *tert*-butilo,

R_3 = grupo metilo,

- 15
- a un monómero con insaturación olefínica o una mezcla de monómeros, que presenta al menos un monómero con insaturación olefínica.

En el procedimiento según la invención se emplea de modo especialmente preferente una composición que contiene retardador (AB), que presenta

de un 45,0 a un 99,9 Gew.-% de disolvente (A) y

- 20
- de un 0,1 a un 55,0 Gew.-% de retardador (B),

aunque de modo especialmente preferente se emplea una composición que contiene retardador (AB), que presenta

de un 60,0 a un 98,0 Gew.-% de disolvente (A) y

de un 2,0 a un 40,0 Gew.-% de retardador (B).

- 25
- En el procedimiento según la invención es ventajoso considerar un disolvente que sea compatible tanto con el monómero con insaturación olefínica, como también con el retardador (B), y que no pueda llegar a reacciones no deseadas.

- 30
- Por lo tanto, en el procedimiento según la invención son apropiados como disolvente (A) disolventes aromáticos o alifáticos. A tal efecto son ventajosos disolventes (A) seleccionados a partir de benceno, compuestos aromáticos, alcanos, cicloalcanos, éteres o ésteres alquilados una o varias veces, respectivamente con un índice de carbono de 6 a 15. En el procedimiento según la invención se emplean de modo especialmente preferente benceno, tolueno, etilbenceno, xileno o estireno. En otra forma de ejecución del procedimiento según la invención se puede emplear también metanol. Por consiguiente, en el procedimiento según la invención se puede emplear como disolvente (A) benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno o metanol. En el procedimiento según la invención se pueden emplear también mezclas de disolventes (A) apropiados.

5 En el ámbito de esta invención se entiende por un retardador (B) un compuesto que es apto para retrasar en gran medida una polimerización de un monómero con insaturación olefínica. Por lo tanto, la cantidad de polímero que se forma en un intervalo de tiempo dado en un monómero con insaturación olefínica con adición de un retardador es más reducida que la cantidad de polímero que se forma en este intervalo de tiempo en un monómero con insaturación olefínica sin adición de un retardador.

De modo preferente, en el procedimiento según la invención se emplean como retardadores exclusivamente retardadores según la estructura (II). El empleo de compuestos nitro- o nitrosoaromáticos como retardadores se evita en este caso.

10 En el procedimiento según la invención se emplea un retardador (B) según la estructura (II), que presenta un grupo metilo o *terc*-butilo como substituyentes de tipo R₁ y de tipo R₂, y un grupo metilo como substituyente de tipo R₃.

En el procedimiento según la invención se pueden emplear también mezclas de estos retardadores (B).

En el ámbito de esta invención se entiende por monómeros con insaturación olefínica compuestos que presentan al menos un doble enlace C-C, y son aptos para efectuar una reacción de polimerización.

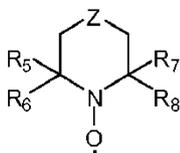
15 En el procedimiento según la invención se emplean preferentemente al menos un monómero con insaturación olefínica, seleccionado a partir de compuestos aromáticos vinil-substituidos, como por ejemplo divinilbenceno o estireno, alqu-1-enos o alca-1,3-dienos, que pueden tanto estar substituidos, como también no estar substituidos, como por ejemplo eteno, propeno, o bien propileno, butadieno, acetato de vinilo, (met)acrilato, acrilonitrilo, acroleína, N-vinilformamida, cloropreno, isopreno. Preferentemente se emplean monómeros con insaturación olefínica, seleccionados a partir de eteno, propeno, o bien propileno, butadieno, isopreno, divinilbenceno o estireno. En el
20 procedimiento según la invención se emplea butadieno o estireno de modo especialmente preferente.

En el procedimiento según la invención se puede emplear tanto un compuesto de monómeros con insaturación olefínica, como también una mezcla de diversos monómeros con insaturación olefínica.

En el procedimiento según la invención, la composición que contiene retardador (AB) se añade preferentemente como disolución a los monómeros con insaturación olefínica.

25 De modo ventajoso, además de la composición que contiene retardador (AB), en el procedimiento según la invención también es ventajoso añadir adicionalmente una composición que contiene inhibidor de polimerización (CD) al monómero o a la mezcla de monómeros. Preferentemente se añade una composición que contiene inhibidor de polimerización (CD) al monómero o a la mezcla de monómeros, que presenta

- 30
- un disolvente (C), seleccionado a partir de hidrocarburos saturados o insaturados, ramificados y/o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, alifáticos o aromáticos, que presentan 4 a 20 átomos de carbono, o alcoholes o éteres respectivamente con 2 a 20 átomos de carbono, o acetatos de alquilo, presentando el grupo alquilo de este éster igualmente 2 a 20 átomos de carbono, o agua, y
 - al menos un inhibidor de polimerización (D) según la estructura (IV)



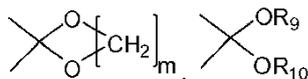
(IV)

35

con:

R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo alquilo, respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono,

Z = >CR₉R₁₀, >C=O, >CH-OH, >CH-NR₉R₁₀, >CH-Hal, >CH-OR₉, >CH-COOR₉, >CH-O-CO-NHR₉,



R₉, R₁₀ = hidrógeno, grupo alquilo respectivamente con 1 a 6 átomos de carbono,

Hal = flúor, cloro, bromo o yodo,

5 m = 1 a 4,

siendo los sustituyentes de tipo R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y R₁₀ iguales o diferentes, y estando substituidos o no estando substituidos los mismos.

De modo especialmente preferente, en el procedimiento según la invención se añade al monómero una composición que contiene inhibidor de polimerización (CD), que presenta

10 de un 35,0 a un 99,9 Gew.-% de disolvente (C) y

de un 0,1 a un 65,0 Gew.-% de inhibidor de polimerización (D)

de modo muy especialmente preferente se añade una composición (CD), que presenta

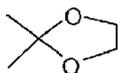
de un 40,0 a un 95,0 Gew.-% de disolvente (C) y

de un 5,0 a un 60,0 Gew.-% de inhibidor de polimerización (D).

15 Como disolvente (C) se emplean preferentemente disolventes seleccionados a partir de benceno, compuestos aromáticos, alcanos o cicloalcanos alquilados una o varias veces, respectivamente con un índice de carbono de 6 a 15. En otra forma de realización del procedimiento según la invención se puede emplear también un alcohol seleccionado a partir de metanol, etanol, n-butanol, o un acetato de alquilo, seleccionado a partir de acetato de etilo, acetato de vinilo y acetato de butilo, o agua como disolvente (C). También es concebible el empleo de una mezcla de diversos disolventes (C) en este procedimiento.

20 En el ámbito de este procedimiento se entiende por un inhibidor de polimerización (D) un compuesto que es apto para suprimir casi completamente una polimerización del monómero con insaturación olefínica durante un cierto intervalo de tiempo. Por lo tanto, el tiempo – hasta que se produce la polimerización en un monómero con insaturación olefínica sin un inhibidor de polimerización – es más corto que el tiempo en el caso de un monómero con insaturación olefínica con un inhibidor de polimerización.

25 En el procedimiento según la invención, además del retardador (B) se emplea preferentemente un inhibidor de polimerización (D) según la estructura (IV), con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo. En el procedimiento según la invención se emplean de modo muy especialmente preferente 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO), 4-acetamido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (AA-TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (4-hidroxi-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (oxo-TEMPO), un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo y Z = >CH-OR₉, siendo R₉ = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y/o un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo y Z =



35 En el procedimiento según la invención se pueden emplear también mezclas de estos inhibidores de polimerización (D).

En el procedimiento según la invención es posible disolver el retardador (B) y el inhibidor de polimerización (D), independientemente entre sí, en disolventes diferentes. No obstante, es ventajoso disolver tanto los retardadores (B), como también los inhibidores de polimerización (D) en el mismo disolvente. Ambas composiciones (AB) y (CD) se pueden añadir a los monómeros por separado, y en caso dado a diferentes velocidades de dosificación. Ambas

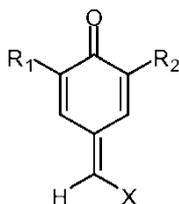
composiciones (AB) y (CD) se pueden añadir también mezcladas, y alimentar a continuación a los monómeros. Ambas composiciones (AB) y (CD) se añaden preferentemente a los monómeros por separado.

5 En este caso, la adición de las composiciones (AB) y (CD) se puede efectuar también durante un procedimiento, como por ejemplo procedimiento de obtención de purificación, a los monómeros con insaturación olefínica. Estas composiciones se pueden añadir a los monómeros insaturados, o bien a las mezclas de monómeros, según métodos comunes del estado de la técnica. Ventajosamente, en el procedimiento según la invención, estas composiciones se pueden añadir a cualquier corriente de alimentación (feed-stream) o descarga de una columna de destilación, a la alimentación y descarga de un cambiador de calor o de un evaporador (caldera de ebullición) o a la alimentación o descarga de un condensador. Además, en el procedimiento según la invención también se pueden
10 añadir estas composiciones (AB), y en caso dado (CD), en tanques de almacenaje a los monómeros con insaturación olefínica.

15 En el ámbito de esta invención, bajo el concepto „cantidad efectiva“ de retardador, o bien inhibidor de polimerización, se entiende la cantidad de retardador, o bien inhibidor de polimerización, que es necesaria para retardar, o bien inhibir la polimerización prematura de monómeros con insaturación olefínica. Esta cantidad efectiva es dependiente de las condiciones bajo las cuales se almacena o se maneja el monómero con insaturación olefínica. A modo de ejemplo, debido a las temperaturas más elevadas y a la concentración de impurezas más elevada, en la destilación del monómero insaturado es necesaria una cantidad de retardador, o bien inhibidor de polimerización, más elevada que en el almacenaje del monómero.

20 En el procedimiento según la invención, al monómero con insaturación olefínica o a la mezcla de monómeros se añade en suma de 100 ppb (m/m) a 100.000 ppm (m/m), de modo especialmente preferente de 1 ppm (m/m) a 10.000 ppm (m/m), y de modo muy especialmente preferente de 10 ppm (m/m) a 2.500 ppm (m/m) de retardador (B) e inhibidor de polimerización (D), referido al monómero con insaturación olefínica.

25 La composición de monómeros según la invención se distingue por que la composición de monómeros presenta de 10 ppb (m/m) a 100.000 ppm (m/m), referido al monómero con insaturación olefínica, de al menos un retardador (B) según la estructura (II),



(II)

con:

30 X = -O-R₃,

R₁ y R₂ = grupo metilo o *tec.-butilo*,

R₃ = grupo metilo.

La composición de monómeros según la invención presenta de modo especialmente preferente de 1 ppm (m/m) a 10.000 ppm (m/m), de modo muy especialmente preferente de 10 ppm (m/m) a 2.500 ppm (m/m) de retardador (B).

35 De modo preferente, la composición de monómeros según la invención presenta como retardador exclusivamente retardadores según la estructura (II). En este caso se prescinde de retardadores de compuestos nitro- o nitrosoaromáticos.

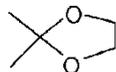
40 Las composiciones de monómero según la invención presentan un retardador (B) según la estructura (II), que presenta un grupo metilo o *terc.-butilo* como substituyentes de tipo R₁ y R₂, y un grupo metilo como substituyente de tipo R₃.

La composición de monómeros según la invención puede presentar también una mezcla de estos retardadores (B).

5 La composición de monómeros según la invención presenta preferentemente al menos un monómero con insaturación olefínica, seleccionado a partir de compuestos aromáticos vinil-sustituídos, como por ejemplo divinilbenceno o estireno, alqu-1-enos o alca-1,3-dienos, que pueden tanto estar sustituidos, como también no estar sustituidos, como por ejemplo eteno, propeno, o bien propileno, butadieno, acetato de vinilo, (met)acrilato, acrilonitrilo, acroleína, N-vinilformamida, cloropreno, isopreno. Preferentemente presenta monómeros con insaturación olefínica seleccionados a partir de eteno, propeno, o bien propileno, butadieno, isopreno, divinilbenceno o estireno. La composición de monómeros según la invención presenta de modo especialmente preferente butadieno o estireno.

10 La composición de monómeros según la invención puede contener tanto un compuesto de monómeros con insaturación olefínica, como también una mezcla de diversos monómeros con insaturación olefínica.

15 Es ventajoso que la composición de monómeros según la invención contenga, además del retardador (B), un inhibidor de polimerización (D) según la estructura (IV). Ésta presenta preferentemente un inhibidor de polimerización (D) según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo. De modo muy especialmente preferente, las composiciones de monómero según la invención presentan 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO), 4-acetamido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (AA-TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (4-hidroxi-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (oxo-TEMPO), un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo, y Z = >CH-OR₉, siendo R₉ = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y/o un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo y Z =



20 como inhibidores de polimerización (D).

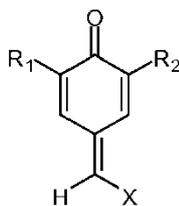
De este modo, la composición de monómeros según la invención puede contener también mezclas de estos inhibidores de polimerización (D).

25 La composición de monómeros según la invención presenta preferentemente el retardador (B) y el inhibidor de polimerización (D) en suma de 10 ppb (m/m) a 100.000 ppm (m/m), de modo especialmente preferente de 1 ppm (m/m) a 10.000 ppm (m/m), y de modo muy especialmente preferente de 10 ppm (m/m) a 2.500 ppm (m/m), referido al monómero con insaturación olefínica.

La composición que contiene retardador según la invención se distingue por que presenta

- un disolvente (A), seleccionado a partir de benceno, tolueno, etilbenceno o estireno, y
- al menos un retardador (B) según la estructura (II),

30



(II)

con:

X = -O-R₃,

35 R₁ y R₂ = grupo metilo o *terc*-butilo,

R₃ = grupo metilo.

La composición que contiene retardador según la invención presenta preferentemente

de un 45,0 a un 99,9 Gew.-% de disolvente (A) y

de un 0,1 a un 55,0 Gew.-% de retardador (B)

pero de modo especialmente preferente presenta

de un 60,0 a un 98,0 Gew.-% de disolvente (A) y

5 de un 2,0 a un 40,0 Gew.-% de retardador (B).

En la composición que contiene retardador según la invención es ventajoso considerar un disolvente apropiado, que sea compatible por una parte con el monómero con insaturación olefínica, para el que se debe emplear esta composición que contiene retardador para la inhibición de la polimerización, como también con el retardador (B), y que no pueda llegar a reacciones no deseadas.

10 La composición que contiene retardador según la invención presenta como disolvente (A) preferentemente benceno, tolueno, etilbenceno o estireno. La composición que contiene retardador según la invención puede presentar también mezclas de disolventes (A) apropiados.

De modo preferente, la composición que contiene retardadores según la invención presenta como retardador exclusivamente retardadores según la estructura (II). En este caso se prescinde de retardadores de compuestos nitro- o nitrosoaromáticos.

15 La composición que contiene retardador según la invención puede presentar en especial retardadores (B) según la estructura (II), que presentan como sustituyente de tipo X un grupo O-R₃. Además, la composición que contiene retardador según la invención presenta en especial retardador (B) según la estructura (II), que presentan un grupo metilo o *terc*-butilo como sustituyentes de tipo R₁ y/o R₂. Como sustituyentes de tipo R₃ son apropiados grupos alquilo o arilo, presentando los grupos alquilo preferentemente 1 a 6 átomos de carbono. De modo especialmente preferente, la composición que contiene retardador (B) presenta retardadores (B) que presentan como sustituyentes de tipo R₃ un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, en especial un grupo metilo o etilo.

20 La composición que contiene retardador según la invención presenta retardador (B) según la estructura (II), que presenta un grupo metilo o *terc*-butilo como sustituyentes de tipo R₁ y de tipo R₂, y un grupo metilo como sustituyente de tipo R₃.

25 La composición que contiene retardador según la invención puede presentar también una mezcla de varios de estos retardadores (B).

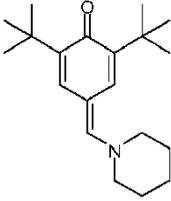
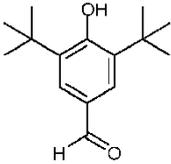
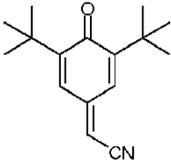
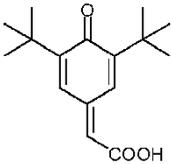
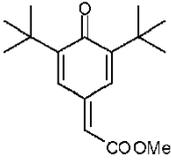
Los siguientes ejemplos deben explicar la invención más detalladamente.

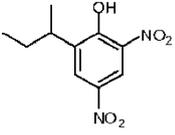
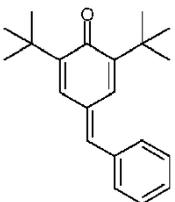
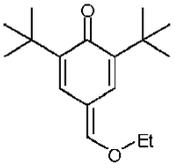
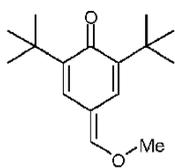
Ejemplos 1 – 10

30 Se libera estireno disponible comercialmente, estabilizado, del estabilizador *terc*-butil-1,2-hidroxibenceno (TBC) a una presión reducida de 95 mbar, y a una temperatura de cola de 75°C, en una atmósfera de nitrógeno inerte. La instalación de ensayo, que está constituida por un matraz de cuatro bocas, que está provista de un termómetro, un refrigerante de reflujo, un septum y un agitador KPG, se lava minuciosamente con nitrógeno para obtener una atmósfera exenta de oxígeno. Se añaden 300 g de estireno no estabilizado al matraz de tres bocas y se mezclan con 100 ppm de un aditivo según la tabla 1. La adición del aditivo se efectuó como sustancia pura (ejemplos 2-10), o como disolución (ejemplos 10a-10c). Mediante la alimentación de nitrógeno constante a través de una frita de vidrio a la disolución de estireno se garantiza una atmósfera de nitrógeno inerte durante el tiempo de ensayo total. La disolución de estireno se agita intensivamente. Para la iniciación del experimento se sumerge el matraz en un baño de aceite precalentado a 110°C hasta que la disolución de estireno estabilizada está completamente sumergida. Tras la inmersión del matraz de tres bocas en el baño de aceite calentado se extraen a intervalos regulares aproximadamente 3 g de disolución de estireno a través del septum, se pesan exactamente y se añaden los mismos a 50 ml de metanol. La mezcla de metanol se agita durante media hora a temperatura ambiente. El metanol provoca la precipitación de poliestireno formado durante el ensayo. Éste se separa mediante filtración a través de un crisol filtrante de vidrio. El residuo de filtración se lava con 20 ml de metanol, y a continuación se seca durante al menos 5 horas a 110°C. Ahora se pesa el poliestireno que queda en el crisol filtrante de vidrio. A partir del valor medio y de la pesada se determina la fracción de polímero porcentual. Este contenido en polímero se representa frente al tiempo de reacción. Del desarrollo de curva obtenido se puede deducir si el aditivo actúa como

inhibidor de polimerización o como retardador. En la figura 1 se representa un desarrollo de curva típico. El tiempo en el que se ha formado un contenido en polímero de un 2 % en peso, como también el contenido tras 180 minutos, se determinan a partir de las curvas. Los resultados se representan en la tabla 1.

Tabla 1:

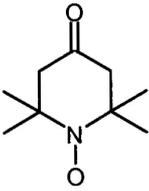
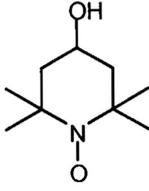
Ejemplo	Aditivo	Modo de acción del aditivo	Tiempo hasta que se presenta un 2 % de contenido en polímero (en min)	Contenido en polímero después de 180 minutos (% en peso)
1	-	-	36	15
2		-	36	12,25
3		-	33	18
4		Inhibidor	131	5,5
5		Inhibidor	152	4,5
6		Inhibidor	139	5,5
7		Retardador	179	2,0

Ejemplo	Aditivo	Modo de acción del aditivo	Tiempo hasta que se presenta un 2 % de contenido en polímero (en min)	Contenido en polímero después de 180 minutos (% en peso)
	 DNBP			
8		Retardador	165	2,5
9		Retardador	116	3,5
10	 DTBMeOQM	Retardador	181	2,0
10a	DTMeOQM como disolución al 5 % en peso en etilbenceno	Retardador	182	2,0
10b	DTMeOQM como disolución al 5 % en peso en estireno	Retardador	179	2,0
10c	DTMeOQM como disolución al 5 % en peso en metanol	Retardador	180	2,0

Ejemplos 11 – 18

Los ejemplos 11 a 18 se llevaron a cabo análogamente a los ejemplos 1 a 10, aunque en los ejemplos 14 a 18 se añadió una mezcla de aditivos. Los resultados se representan en la tabla 2.

5 Tabla 2:

Ejemplo	Aditivo	Cantidad de aditivo (en ppm (m/m))	Modo de acción del aditivo	Tiempo hasta que se presenta un 2 % en peso de contenido en polímero (en min)	Contenido en polímero después de 180 min (en % en peso)
11	 Oxo-TEMPO	100	Inhibidor	94	6,5
12	 4-hidroxi-TEMPO	100	Inhibidor	92	6,5
13	4-hidroxi-TEMPO	5 ppm	Inhibidor	200	1,0
	DNBP	95 ppm	Retardador		
14	Oxo-TEMPO	15 ppm	Inhibidor	195	1,5
	DNBP	85 ppm	Retardador		
15	4-hidroxi-TEMPO	100 ppm	Inhibidor	218	0,5
	DTBMeOQM	10 ppm	Retardador		
16	4-hidroxi-TEMPO	25 ppm	Inhibidor	258	0,1
	DTBMeOQM	75 ppm	Retardador		
17	Oxo-TEMPO	60 ppm	Inhibidor	235	0,8

Ejemplo	Aditivo	Cantidad de aditivo (en ppm (m/m))	Modo de acción del aditivo	Tiempo hasta que se presenta un 2 % en peso de contenido en polímero (en min)	Contenido en polímero después de 180 min (en % en peso)
	DTBMeOQM	40 ppm	Retardador		

Ejemplos 19 – 25

5 Respectivamente de 250 mg de DTBMeOQM en un disolvente según la tabla 3 se elabora una disolución saturada. A continuación se determinó el contenido en DTBMeOQM por medio de cromatografía de gases (GC). La fracción de disolvente se calcula de este modo en cada caso. Estas disoluciones se almacenan una semana a temperatura ambiente, y a continuación se analizan de nuevo por medio de cromatografía de gases (GC). Los resultados se representan en la tabla 3.

Tabla 3:

Ejemplo	Disolvente	Cantidad de DTBMeOQM (en % de superficie)	
		Inicio	Tras 1 semana
19	Etilbenceno	100	100
20	Estireno	100	100
21	Xileno	100	99
22	Heptano	99	99
23	n-butanol	27	20
24	Acetona	100	82
25	Dietilenglicolmonobutiléter (DEGMBE)	44	22

10

Los disolventes y monómeros empleados en los ejemplos, como estireno, etilbenceno, metanol, xileno, heptano, n-butanol, acetona o dietilenglicolmonobutiléter (DEGMBE), así como los aditivos 4-hidroxi-TEMPO, oxo-TEMPO y

DNBP se adquirieron en la firma Sigma Aldrich o en la firma Merck. Por el contrario, el aditivo en el ejemplo 3 se adquirió en la firma Acros. Los demás aditivos empleados se elaboraron según las siguientes citas bibliográficas:

Synthetic Communication 2000, 30 (15), 2825 y siguientes (aditivos en los ejemplos 2, 4, 5 y 6),

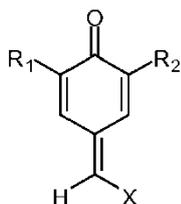
Synthetic Communication 1976, 6 (4), 305 y siguientes (aditivo en el ejemplo 8),

5 J. Org. Chem. 2002, 67, 125 y siguientes (aditivos en el ejemplo 9 y 10).

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la estabilización de monómeros con insaturación olefínica, caracterizado por que se añade una composición que contiene retardante (AB), que presenta

- 5 • un disolvente (A), seleccionado a partir de hidrocarburos saturados o insaturados, ramificados y/o no ramificados, cíclicos y/o de cadena lineal, alifáticos o aromáticos, éteres o ésteres, que presentan respectivamente 4 a 20 átomos de carbono, o metanol, y
- al menos un retardador (B) según la estructura (II),



(II)

con:

X = -O-R₃,

R₁ y R₂ = grupo metilo o *terc*-butilo,

R₃ = grupo metilo,

15 a un monómero con insaturación olefínica o una mezcla de monómeros que presenta al menos un monómero con insaturación olefínica.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1,

caracterizado por que se emplea una composición que contiene retardador (AB) , que presenta

de un 45,0 a un 99,9 Gew.-% de disolvente (A) y

20 de un 0,1 a un 55,0 Gew.-% de retardador (B).

3.- Procedimiento según la reivindicación 2,

caracterizado por que se emplea una composición que contiene retardador (AB) , que presenta

de un 60,0 a un 98,0 Gew.-% de disolvente (A) y

de un 2,0 a un 40,0 Gew.-% de retardador (B).

25 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que se emplea como disolvente (A) benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno o metanol.

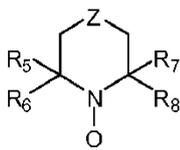
5.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4,

caracterizado por que, además de la composición que contiene retardante (AB), se añade adicionalmente al monómero o a la mezcla de monómeros una composición que contiene inhibidor de polimerización (CD), que presenta

30

- un disolvente (C), seleccionado a partir de hidrocarburos saturados o insaturados, ramificados y/o no ramificados, cíclicos o de cadena abierta, alifáticos o aromáticos, que presentan 4 a 20 átomos de carbono, o alcoholes o éteres respectivamente con 2 a 20 átomos de carbono, o acetatos de alquilo, presentando el grupo alquilo de este éster igualmente 2 a 20 átomos de carbono, o agua, y

- 5 • al menos un inhibidor de polimerización (D) según la estructura (IV)

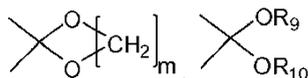


(IV)

con:

- 10 R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo alquilo, respectivamente con 1 a 4 átomos de carbono,

Z = >CR₉R₁₀, >C=O, >CH-OH, >CH-NR₉R₁₀, >CH-Hal, >CH-OR₉, >CH-COOR₉, >CH-O-CO-NHR₉,



R₉, R₁₀ = hidrógeno, grupo alquilo respectivamente con 1 a 6 átomos de carbono,

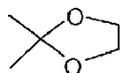
- 15 Hal = flúor, cloro, bromo o yodo,

m = 1 a 4,

siendo los sustituyentes de tipo R₅, R₆, R₇, R₈, R₉ y R₁₀ iguales o diferentes, y estando substituidos o no estando substituidos los mismos.

6.- Procedimiento según la reivindicación 5

- 20 caracterizado por que como inhibidor de polimerización (D) se emplea 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (TEMPO), 4-acetamido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (AA-TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (4-hidroxi-TEMPO), 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oxilo (oxo-TEMPO), un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo y Z = >CH-OR₉, siendo R₉ = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y/o un compuesto según la estructura (IV) con R₅, R₆, R₇ y R₈ = grupo metilo y Z =



25

7.- Procedimiento según la reivindicación 5 o 6,

caracterizado por que ambas composiciones (AB) y (CD) se añaden por separado a los monómeros.

8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7,

- 30 caracterizado por que como monómero se emplean compuestos aromáticos vinilsubstituidos, alqu-1-enos o alca-1,3-dienos, que pueden estar substituidos, como también no estar substituidos.

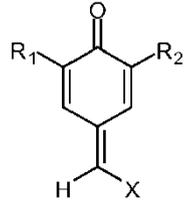
9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8,

caracterizado por que como monómero se emplea butadieno o estireno.

10.- Composición de monómeros

caracterizada por que la composición de monómeros presenta de 10 ppb (m/m) a 100.000 ppm (m/m), referido al monómero con insaturación olefínica, de al menos un retardador (B) según la estructura (II),

5



(II)

con:

X = -O-R₃,

10

R₁ y R₂ = grupo metilo o *terc*-butilo,

R₃ = grupo metilo.

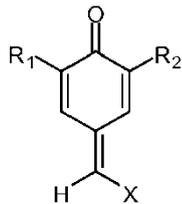
11.- Composición que contiene retardador,

caracterizada por que esta composición presenta

- un disolvente (A), seleccionado a partir de benceno, tolueno, etilbenceno o estireno, y

15

- al menos un retardador (B) según la estructura (II),



(II)

con:

20

X = -O-R₃,

R₁ y R₂ = grupo metilo o *terc*-butilo,

R₃ = grupo metilo.

Figura 1:

