

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 480**

51 Int. Cl.:

C07C 4/22 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.03.2014** **E 14160170 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.09.2016** **EP 2781496**

54 Título: **Procedimiento y composición para la inhibición de la polimerización de compuestos de ciclopentadieno**

30 Prioridad:

20.03.2013 DE 102013204950

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

24.03.2017

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**RINKER, STEFANIE;
BRESSEL, BETTINA;
NEUMANN, MANFRED;
NISSEN, FELIX;
ERPELDINGER, OLIVER;
JAMES, PHILLIP R. y
WATKINS, PETER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 606 480 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).

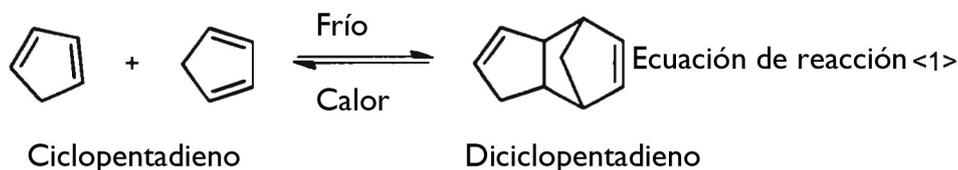
DESCRIPCIÓN

Procedimiento y composición para la inhibición de la polimerización de compuestos de ciclopentadieno

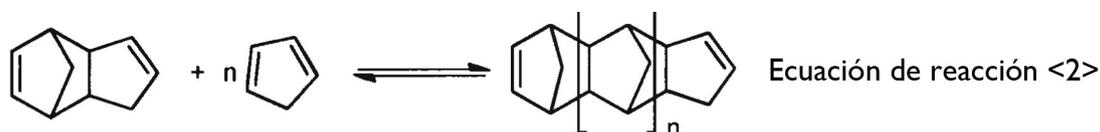
5 Esta invención se refiere a una composición que comprende quinonmetidas, que es apropiada para estabilizar compuestos de ciclopentadieno, como por ejemplo ciclopentadieno y dicitopentadieno. Ésta se refiere a un procedimiento para la inhibición de la polimerización de compuestos de ciclopentadieno. La aplicación se puede efectuar en todas las corrientes de proceso que contienen compuestos de ciclopentadieno.

Antecedentes de la invención

10 Ciclopentadieno (= CPD) es una molécula muy reactiva, que se dimeriza ya en frío para dar dicitopentadieno (= DCPD) mediante reacción de Diels-Alder. Por lo tanto, la forma dímica es la que se encuentra disponible comercialmente. Mediante una reacción retro-Diels-Alder, que se desarrolla a temperaturas elevadas, se puede liberar de nuevo el monómero. Por lo tanto, la dimerización reversible de CPD a DCPD se puede describir como se representa a continuación en la ecuación de reacción <1> (reacción de CPD para dar DCPD es la dimerización, que se desarrolla preferentemente en frío, la retro-reacción de DCPD para dar CPD es la disociación, que se desarrolla preferentemente en calor, es decir, $T > 155^{\circ}\text{C}$):



Sin embargo, tanto CDP, como también DCPD, tienden a la polimerización. Esta se puede explicar mediante diversos mecanismos. Entre otras, también se puede llegar por una parte a otras reacciones de Diels-Alder, por otra parte también tienen lugar polimerizaciones radicalarias. También se pueden presentar mecanismos de polimerización mixtos. La polimerización de Diels-Alder se muestra en la ecuación de reacción <2>.



Esta tendencia elevada a la polimerización de CPD puede llevar a múltiples problemas tanto en la obtención selectiva del monómero de ciclopentadieno, como también en todas las corrientes de proceso que contienen (di)ciclopentadieno.

25 De este modo, los compuestos de ciclopentadieno, como ciclopentadieno y dicitopentadieno, se presentan como componentes secundarios en algunas corrientes de proceso, como por ejemplo en bencina pirolítica, y pueden entrar en reacciones de polimerización consigo mismos o con otros monómeros que contienen vinilo. Estas reacciones de polimerización no deseadas se presentan sobre todo a temperaturas elevadas, y pueden conducir a dispositivos en las instalaciones. Esto tiene por consecuencia que la transferencia de calor disminuye, y por consiguiente se reduce la productividad. Si los depósitos conducen a obturaciones, se deben llevar a cabo limpiezas de la instalación extraordinarias, lo que conduce a interrupciones en la producción. Cada interrupción trae consigo costes debidos a reparación y limpieza, pero sobre todo también debidos al propio descenso de producción. Por lo tanto se intenta incesantemente evitar tales interrupciones.

35 Los problemas descritos debidos a polimerización no deseada se presentan no solo en corrientes de proceso que contienen compuestos de ciclopentadieno como componentes secundarios, sino también, y especialmente en la obtención del propio ciclopentadieno. Como ya se ha indicado, ciclopentadieno se obtiene industrialmente mediante disociación („craqueo“) de dicitopentadieno (retro-reacción que se desarrolla bajo calor en la anterior ecuación de reacción <1>. El craqueo de dicitopentadieno se puede efectuar tanto en la fase líquida, como también en la fase gaseosa, según el estado de la técnica (Z. Cai, B. Shen, W. Liu, Z. Xin, H. Ling, Energy & Fuels 2009, 23, 4077 - 4081). Especialmente para la variante de craqueo llevada a cabo en la fase líquida existe el problema de formación de depósitos de oligómero. También en este caso se puede llegar a transferencia de calor reducida, productividad reducida, y en caso extremo a la obturación de piezas de instalaciones, de modo que son necesarias desconexiones y limpiezas. Para el craqueo de dicitopentadieno para dar ciclopentadieno son necesarias temperaturas de al

menos 155°C. A estas temperaturas se producen muy rápidamente oligómeros y polímeros de ciclopentadieno, que aumentan la viscosidad, y dificultan de este modo la agitación, sedimentan, e impiden una transferencia de calor efectiva, de modo que la reacción se puede llevar a cabo más difícilmente, y se llega a pérdidas de rendimiento.

5 En el estado de la técnica se describen diversas estrategias para contrarrestar la formación de oligómeros en el craqueo de dicitropentadieno. La posibilidad más extendida es la adición de un disolvente inerte como diluyente de cola. En este caso se emplean sobre todo hidrocarburos de cadena larga. Si bien el disolvente no impide la polimerización, la retrasa debido a que se reduce la concentración de componente reactivo. La ventaja de tal empleo de disolvente consiste en que los oligómeros formados se disuelven en el disolvente, y por consiguiente no sedimentan, debido a lo cual la mezcla de reacción sigue siendo elaborable. Además, mediante empleo de un
10 disolvente se puede reducir el tiempo de carga térmica. Esta ventaja se describe, a modo de ejemplo, por Ammannati et al. en WO2010/020549. En este caso se emplea difeniltéter como disolvente inerte. Robota (DE1951320; GB1261565) describe un procedimiento de craqueo en el que se emplea un aceite hidrocarbonato básico de parafina como disolvente.

15 Por otra parte, el empleo de un disolvente inerte trae consigo el inconveniente de que una parte del volumen del reactor ya está ocupada por el disolvente, de modo que el rendimiento volumen-tiempo se reduce por la adición de disolvente.

Otra posibilidad para impedir polimerizaciones no deseadas descrita en el estado de la técnica ofrece el empleo de inhibidores de polimerización. Esta posibilidad se utiliza sobre todo para evitar la polimerización en corrientes de proceso que contienen diversos monómeros, en parte vinílicos, pero también DCPD y CPD. En este caso se describen las siguientes clases de inhibidores: nitroxidos, como derivados TEMPO, fenildiaminas, hidroxilaminas, como dietilhidroxilamina (abreviada como "DEHA"), compuestos nitroaromáticos, como 4,6-dinitro-2-sec-butilfenol (abreviado como "DNBP"), difenoles, como hidroquinona (abreviada como "HQ"), y p-terc-butilcatecol (abreviado como "TBC").

25 Buccolini et al. (WO2001/047844) describen el empleo de una combinación de compuestos de nitroxido, en especial derivados TEMPO, y aminas aromáticas, en especial difenilaminas y fenilendiaminas, para la inhibición de reacciones de polimerización en corrientes de hidrocarburos. Estas corrientes de hidrocarburos contienen butadieno y estireno, pero también pueden contener ciclopentadieno.

30 Kazuo et al. (JP62167733A & JP62167734A) describen la adición con mezclado de hidroxilaminas, o bien derivados TEMPO, a una mezcla de reacción, a modo de ejemplo constituida por ciclopentadieno y dicitropentadieno con 1,3-butadieno, para suprimir reacciones secundarias de polimerización.

Ammannati et al. (WO2010/020549) describen un procedimiento para la obtención de etilidennorborneno, en el que se hace reaccionar dicitropentadieno para dar ciclopentadieno en un primer paso. En este caso se pueden emplear diversos disolventes inertes (por ejemplo difeniltéter, difenilmetano, decalina, o una mezcla de di- y triariltéteres). Adicionalmente se emplean inhibidores de polimerización, como por ejemplo N-óxido de 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (abreviado como "4-oxo-TEMPO"), así como terc-butilhidroquinona. El documento JP 2011-256142 A describe, con derivados de fenil-N'-p-fenilendiamina, otra clase de sustancias que se puede emplear para la inhibición de la polimerización de determinados monómeros, entre ellos también ciclopentadieno. Cai et al. (Z. Cai, B. Shen, W. Liu, Z. Xin, H. Ling, Energy & Fuels 2009, 23, 4077 - 4081) describen o-nitrofenol, TBC y DEHA como posibles inhibidores. En este caso se cita como especialmente ventajosa una mezcla 3 a 1 (fracciones ponderales) de TBC y DEHA.

Cheng et al. (CN101798255) describen inhibidores de polimerización que se pueden emplear en la separación de diolefinas a partir de la fracción C5 en un proceso de craqueo, especialmente en la extracción de 1,3-pentadieno. Como posibles inhibidores de polimerización se mencionan nitrito sódico, TBC, DEHA y o-nitrofenol.

45 Ge et al. (CN101104573) describen un procedimiento para la separación de isopreno y ciclopentadieno, en el que se emplean inhibidores de polimerización. Como inhibidores se pueden emplear una o varias de las sustancias seleccionadas a partir de o-nitrofenol, TBC, DEHA y ácido dihidroxidihidrocínámico.

Chen et al. (CN102060649) describen un procedimiento para la obtención de ciclopentadieno, en el que se emplean HQ, 2,6-dinitrocresol y/o TBC o fenotiazina (abreviada como "PTZ").

50 Hu et al. (CN1253130) describen un procedimiento para la separación de diolefinas a partir de una corriente C5, pudiéndose utilizar DEHA, TBC u o-nitrofenol como estabilizadores.

Lartigue-Peyrou et al. (WO1999/015603) describen mezclas de derivados de catecol y éteres aromáticos, que se pueden utilizar para la estabilización de compuestos insaturados, entre ellos también ciclopentadieno y dicitopentadieno.

5 Cocuța *et al.* (RO93489) describen mezclas de sec-butilfenoles y fenilendiaminas, o bien terc-butilcatecoles, que pueden impedir la polimerización de olefinas y diolefinas. Sin embargo, en experimentos en los que se emplea ciclopentadieno puro se muestra sorprendentemente que la mayor parte de inhibidores descritos en el estado de la técnica, que se emplean, entre otras, también para la aplicación en presencia de ciclopentadieno, para evitar la polimerización de ciclopentadieno, tienen solo una eficacia reducida, o incluso nula (véase ejemplos comparativos 1 a 6).

10 Esto se refiere en especial a las sustancias descritas en los documentos WO2010/020549, WO2001/047844 y JP62167734, que son eficaces como inhibidores respecto a las reacciones de polimerización de monómeros, como butadieno o estireno (véase ejemplos comparativos 13 a 16). No obstante, como se expone en los ejemplos comparativos 1 a 6, dichas sustancias fallan si se emplean para la inhibición de la polimerización de ciclopentadieno. De este modo se determinó que, por ejemplo, DNBP no presenta ninguna acción respecto a la
15 polimerización de ciclopentadieno. También los derivados TEMPO tienen apenas una eficacia débil.

Por consiguiente, sorprendentemente se verificó que los inhibidores para evitar la polimerización en corriente de proceso que contienen CPD o DCPD, descritos en el estado de la técnica, son menos apropiados, y son eficaces principalmente, o incluso exclusivamente como inhibidores para evitar polimerizaciones radicalarias que se observan en monómeros que contienen vinilo. El hecho de que determinadas sustancias se describieron generalmente para
20 la estabilización de monómeros con insaturación olefínica, no permite sacar una conclusión sobre su aptitud como inhibidor de la polimerización de ciclopentadieno, dicitopentadieno, u otros compuestos de ciclopentadieno.

Por lo tanto, la tarea de la presente invención era poner a disposición un inhibidor de polimerización que presentara una buena actividad contra polimerizaciones no deseadas de dicitopentadieno y ciclopentadieno. El inhibidor debía actuar además a temperaturas elevadas a muy elevadas, y presentar una acción mejorada frente a los inhibidores descritos en el estado de la técnica.
25

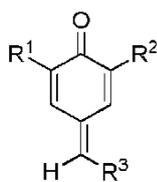
Ahora se descubrió sorprendentemente que se puede solucionar este problema mediante el empleo de determinadas quinonmetidas [a continuación "compuesto de la estructura (I)"]. Éstas presentan propiedades de inhibición extraordinarias respecto a la polimerización de CPD y DCPD, lo que es sorprendente en sí, ya que hasta el momento se describen únicamente para la inhibición de la polimerización de monómeros vinílicos (EP2055691A1; EP0737659A1; EP0737660A1, WO2012/173909). A modo de ejemplo, el documento EP2055691A1 describe únicamente el empleo de estas quinonmetidas como inhibidores de la polimerización de monómeros con insaturación olefínica, como por ejemplo eteno, propeno, butadieno, acetato de vinilo, pero sobre todo de estireno. Además es sorprendente que las quinonmetidas según la invención superan a los inhibidores de polimerización de CPD y DCPD descritos en el estado de la técnica en su acción inhibidora. Las quinonmetidas según la invención se pueden emplear sin diluir, pero también en forma diluida. El compuesto de ciclopentadieno se puede presentar como
35 sustancia pura, pero también en una corriente de proceso.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a una composición (AB) que comprende (A) y (B), a un procedimiento para la inhibición de la polimerización de (B), que está caracterizado por que se ponen en contacto (A) y (B), así como al empleo de (A) para la inhibición de la polimerización de (B),
40

siendo

(A) al menos un compuesto de la estructura (I)



(I)

con

R^1 y R^2 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

5 $R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -COR^5, -OCOR^6, -CONR^7R^8, -PO(OR^9)_2, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}, -C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

$R^4, R^5, R^6 =$ grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

10 R^7 y R^8 , independientemente entre sí,

hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxil;

15 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

20 grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxil;

o NR^7R^8 morfolino, piperidino o pirrolidino;

$R^9, R^{10}, R^{11} =$

25 hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

30 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

35 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

40 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

5 R^{12} = grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-pirriilo, grupo 3-pirriilo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-pirriilo, grupo 3-pirriilo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

10 R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

15 siendo los substituyentes de tipo R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes,

y

(B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

20 Figuras

La figura 1 muestra los resultados que se obtuvieron en los ejemplos 1 a 11 en el análisis de determinados compuestos del estado de la técnica en comparación con los compuestos según la invención, respecto a su eficacia para la estabilización de (di)ciclopentadieno puro contra polimerización a 170°C de temperatura de baño de aceite. El eje x indica el tiempo en minutos, el eje y indica el área de pico medida con ELS. Abreviaturas: 4-hidroxi-TEMPO (4-HT), 4-butoxi-TEMPO (4-BT), terc-butyl-catecol (TBC), o bien dinitro-sec-butylfenol (DNBP). La estructura de QM-1 es (V), la estructura de QM-2 es (VI), la estructura de QM-5 es (X), la estructura de QM-7 es (XII), y la estructura de QM-11 es (XVI).

La figura 2 muestra algunos resultados que se obtuvieron en los ejemplos 12 a 21 en el análisis de determinados compuestos del estado de la técnica en comparación con los compuestos según la invención, respecto a su eficacia para la estabilización de estireno contra polimerización a 110°C. El eje x indica el tiempo en minutos, el eje y indica el contenido en polímero en %. Se pueden encontrar otros resultados en la tabla 2. Abreviaturas: 4-hidroxi-TEMPO (4-HT), terc-butyl-catecol (TBC), o bien dinitro-sec-butylfenol (DNBP). La estructura de QM-1 es (V), la estructura de QM-5 es (X).

Las descripciones de ensayo exactas se pueden encontrar en el párrafo "parte de ejemplos".

35 Descripción detallada de la invención

Conceptos generales

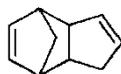
El concepto "grupo ciclopentadieno" en el sentido de la presente invención comprende un compuesto que es seleccionado a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado y dicitopentadieno alquilado; preferentemente es seleccionado a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

Ciclopentadieno (CPD) tiene la estructura (II).



(II)

Diciclopentadieno (DCPD) tiene la estructura (III), y posee dos formas isómeras, endo-diciclopentadieno (endo-DCPD) y exo-diciclopentadieno (exo-DCPD).



(III)
DCPD

5



endo-DCPD

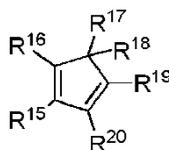


exo-DCPD

El concepto "(di-)ciclopentadieno" designa mezclas de CPD y DCPD en el sentido de la presente invención.

La expresión "polimerización de (B)" comprende cualquier polimerización en la que participa (B), preferentemente una oligomerización/polimerización consigo mismo, o estructuras vinílicas.

10 El concepto "ciclopentadieno alquilado" en el sentido de la presente invención comprende compuestos de la estructura (IV).



(IV)

15 siendo en el compuesto de la estructura (IV) al menos uno de los restos R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, y los demás restos hidrógeno. En una forma de realización preferente, en el caso del "ciclopentadieno alquilado" se trata de monoalquilciclopentadieno o dialquilciclopentadieno, de modo especialmente preferente monoalquilciclopentadieno.

20 El concepto "monoalquilciclopentadieno" en el sentido de la presente invención comprende los compuestos de la estructura (IV), siendo exactamente uno de los restos R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo, y del modo más preferente un grupo metilo, y los demás restos respectivamente hidrógeno.

25 El concepto "dialquilciclopentadieno" en el sentido de la presente invención comprende los compuestos de la estructura (IV), siendo exactamente dos de los restos R^{15} , R^{16} , R^{17} , R^{18} , R^{19} , R^{20} , de modo independiente entre sí, en cada caso un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo metilo o un grupo etilo, del modo más preferente un grupo metilo, y los demás restos respectivamente hidrógeno.

El concepto "diciclopentadieno alquilado" en el sentido de la presente invención comprende todas las moléculas de la estructura (III), en la que al menos un resto hidrógeno está substituido por un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, preferentemente un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente por un grupo metilo o un grupo etilo.

30 En una forma de realización muy especialmente preferente, el concepto "diciclopentadieno alquilado" en el sentido de la presente invención comprende todas las moléculas de la estructura (III), en la que exactamente un resto hidrógeno, exactamente dos restos hidrógeno, exactamente tres restos hidrógeno o exactamente cuatro restos hidrógeno están substituidos por un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, de modo especialmente preferente por un grupo metilo o un grupo etilo.

- En el sentido de la presente invención, un grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono presenta entre 1 y 18 átomos de carbono saturados, y en este caso puede ser lineal o ramificado, y se puede seleccionar en especial a partir de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo. En el sentido de la presente invención, un grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono presenta entre 1 y 12 átomos de carbono saturados, y puede ser lineal o ramificado en este caso, y en especial se puede seleccionar a partir de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono presenta entre 1 y 6 átomos de carbono saturados, y puede ser lineal o ramificado en este caso, y en especial se puede seleccionar a partir de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono presenta entre 1 y 4 átomos de carbono saturados, y puede ser lineal o ramificado en este caso, y en especial se puede seleccionar a partir de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo alquilo con 1 a 3 átomos de carbono presenta entre 1 y 3 átomos de carbono saturados, y puede ser lineal o ramificado en este caso, y en especial se puede seleccionar a partir de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono es seleccionado en especial a partir de ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilo, ciclobutilmetilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclododecilo, ciclotridecilo, ciclotetradecilo, ciclopentadecilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono es seleccionado en especial a partir de ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopropilmetilo, ciclopentilo, ciclobutilmetilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclononilo, ciclodecilo, cicloundecilo, ciclododecilo.
- Un grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono se selecciona en especial a partir de fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo, 9-antrilo, 9-fenantrilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono se selecciona en especial a partir de fenilo, 1-naftilo, 2-naftilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono presenta un resto alquilo ramificado o no ramificado, al que está enlazado un anillo de fenilo, y se selecciona en especial a partir de bencilo, feniletilo, α -metilbencilo, 3-fenilpropilo, fenil-2-metiletilo, fenil-1-metiletilo, α,α -dimetilbencilo, butilfenilo, hexilfenilo, octilfenilo, nonilfenilo, preferentemente bencilo.
- En el sentido de la presente invención, un grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono significa en especial un resto amino, que presenta un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, y se selecciona preferentemente a partir de metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino y butilamino.
- En el sentido de la presente invención, un grupo dialquilamino es en especial un resto amino, que porta dos grupos alquilo, y es en especial un grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono.
- En el sentido de la presente invención, un grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono significa en especial un resto amino, dos grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, pudiendo estos grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono ser iguales o diferentes, y se selecciona preferentemente a partir de dimetilamino, dietilamino, dipropilamino, dibutilamino, metiletilamino y metilbutilamino.

En el sentido de la presente invención, "fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición elevado" significa fracciones de hidrocarburos alifáticos o aromáticos con intervalos de ebullición determinados, en especial hidrocarburos aromáticos con un punto de ebullición (a presión normal) en el intervalo de 155°C a 300°C, éstos contienen preferentemente una o varias sustancias seleccionadas a partir del grupo constituido por n-propilbenceno, 1-metil-4-etilbenceno, 1-metil-3-etilbenceno, mesitileno, 1-metil-2-etilbenceno, 1,2,4-trimetilbenceno, 1,2,3-trimetilbenceno, indano, 1,3-dietilbenceno, 1-metil-4-propilbenceno, 1-metil-3-propilbenceno, 1,2,4,5-tetrametilbenceno, 1,2,3,5-tetrametilbenceno y naftalina.

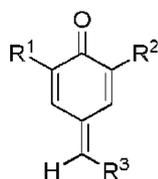
Procedimiento según la invención

La expresión "procedimiento según la invención" es equivalente a "procedimiento para la inhibición de la polimerización de (B)".

La invención se refiere a un procedimiento para la inhibición de la polimerización de (B), que está caracterizado por que se ponen en contacto (A) y (B),

siendo

(A) al menos un compuesto de la estructura (I)



(I)

con

R^1 y R^2 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

R^3 = -CN, -COOH, -COOR⁴, -COR⁵, -OCOR⁶, -CONR⁷R⁸, -PO(OR⁹)₂, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

con

R^4 , R^5 , R^6 = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

R^7 y R^8 , independientemente entre sí,

hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo

alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

o NR^7R^8 morfolino, piperidino o pirrolidino;

$\text{R}^9, \text{R}^{10}, \text{R}^{11} =$

5 hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-\text{OR}^{14}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{H}$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $\text{R}^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-\text{OR}^{14}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{H}$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $\text{R}^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

15 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-\text{OR}^{14}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{H}$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $\text{R}^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

20 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-\text{OR}^{14}$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_y\text{H}$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo $\text{R}^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

25 $\text{R}^{12} =$ grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar sustituidos con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

30 $\text{R}^{13} =$ hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

siendo los sustituyentes de tipo $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ iguales o diferentes,

y

40 (B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

En una forma preferente de realización del procedimiento según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo; y $\text{R}^3 = -\text{CN}, -\text{COOH}, -\text{COOR}^4, -\text{COR}^5, -\text{OCOR}^6, -\text{CONR}^7\text{R}^8, -\text{PO}(\text{OR}^9)_2, -\text{O-R}^{10}, -\text{S-R}^{11}, -\text{R}^{12}, -\text{C}\equiv\text{C-R}^{13}$ o halógeno;

45 con

ES 2 606 480 T3

R^4, R^5, R^6 = grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

R^7R^8 , independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o NR^7R^8 morfolino o piperidino;

R^9, R^{10}, R^{11} = grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

5 R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

10 En una forma más preferente de realización del procedimiento según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo y terc-butilo; y

R^3 = -CN, -COOH, -COOR⁴, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

con

R^4 = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

15 R^{10}, R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

20 R^{13} = grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

En una forma aún más preferente de realización del procedimiento según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -CN, -COOH, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹² o -C≡C-R¹³;

con

25 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, sec-butilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

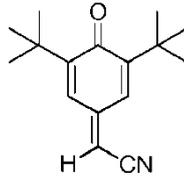
30

R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

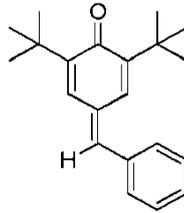
35 En una primera forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = CN, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (V) (a continuación también abreviada como "QM-1")



QM-1
(V)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una segunda forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = fenilo, pudiendo presentar entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VI) (a continuación también abreviada como "QM-2")

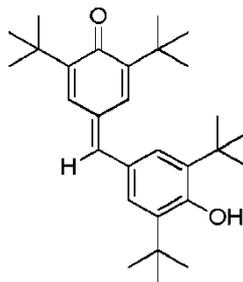


QM-2
(VI)

10

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

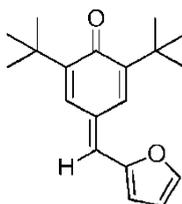
15 En una tercera forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VII) (a continuación también abreviada como "QM-3")



QM-3
(VII)

20 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una cuarta forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 2-furilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VIII) (a continuación también abreviada como "QM-4")



QM-4
(VIII)

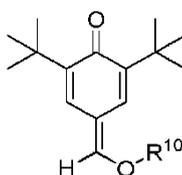
5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

10 En una quinta forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OR^{10}$, siendo

15 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo; de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

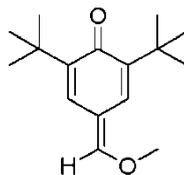
presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (IX)



(IX)

20 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

25 En una sexta forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (X) (a continuación también abreviada como "QM-5")

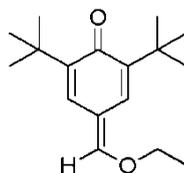


QM-5
(X)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una séptima forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XI) (a continuación también abreviada como "QM-6")

10

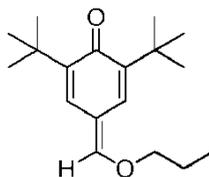


QM-6
(XI)

15 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una octava forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XII) (a continuación también abreviada como "QM-7")

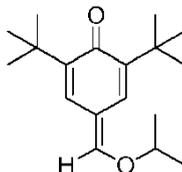
20



QM-7
(XII)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una novena forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIII) (a continuación también abreviada como "QM-8")

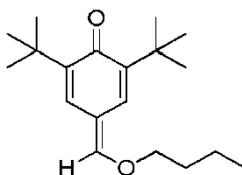


QM-8
(XIII)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

10 En una décima forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIV) (a continuación también abreviada como "QM-9")

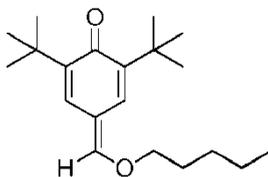


QM-9
(XIV)

15

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

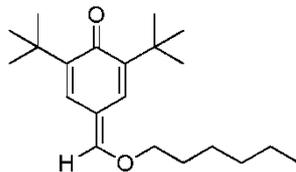
20 En una undécima forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XV) (a continuación también abreviada como "QM-10")



QM-10
(XV)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

En una duodécima forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVI) (a continuación también abreviada como "QM-11")

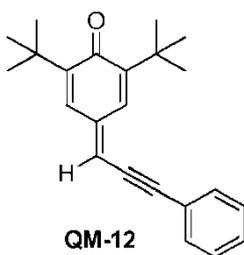


QM-11
(XVI)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

10 En una decimotercera forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-C\equiv C$ -fenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVII) (a continuación también abreviada como "QM-12")

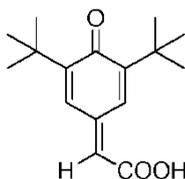


QM-12
(XVII)

15

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

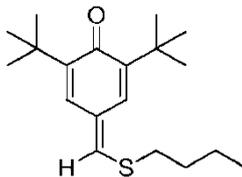
20 En una decimocuarta forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-COOH$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVIII) (a continuación también abreviada como "QM-13")



QM-13
(XVIII)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

En una decimoquinta forma, muy especialmente preferente, de realización del procedimiento según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIX) (a continuación también abreviada como "QM-14")



QM-14
(XIX)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

10 En el procedimiento según la invención, (A) se puede emplear en forma gaseosa, como producto sólido (por ejemplo como polvo) o como líquido, en especial como producto sólido (por ejemplo como polvo) o líquido, preferentemente como líquido. Si (A) se emplea como líquido en el procedimiento según la invención, entonces se emplea (A) especialmente como fusión o disuelto en (C), teniendo "(C)" el significado "al menos un disolvente".

15 Como disolvente en el procedimiento según la invención son apropiadas todas las sustancias en las que (A) es soluble en el intervalo de concentración deseado, y que son compatibles con (A) y no presentan una influencia interferente sobre el procedimiento según la invención, en especial disolventes apolares, preferentemente apolares aromáticos o alifáticos. El disolvente en el procedimiento según la invención es seleccionado más preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, compuestos aromáticos alquilados una o varias veces, alcanos con un número de carbonos de 6 a 15, cicloalcanos con un número de carbonos de 6 a 15, fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición elevado, éteres con un número de carbonos de 6 a 15, ésteres con un número de carbonos de 6 a 15. De modo aún más preferente, el disolvente en el procedimiento según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno, fracciones de hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado. De modo especialmente preferente, el disolvente en el procedimiento según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por tolueno, etilbenceno, xileno y estireno. En una forma de realización alternativa, también el propio compuesto de ciclopentadieno puede servir como disolvente en el procedimiento según la invención.

25 Si en el procedimiento según la invención se emplea (A) disuelto en (C), en la disolución (AC), la proporción (m/m) de peso total de todos los compuestos de la estructura (I) en la disolución (AC) respecto al peso total de todos los disolventes en la disolución (AC) se sitúa en el intervalo de 1 : 1000 a 100 : 1, más preferentemente en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1, de modo aún más preferente en el intervalo de 1 : 10 a 3 : 1.

30 En el procedimiento según la invención, (B) se puede presentar en forma gaseosa, como líquido o como producto sólido, en especial en forma gaseosa o como líquido, preferentemente como líquido. Si (B) se presenta como líquido es aún más preferente que se presente como fusión o en disolución. De modo especialmente preferente, (B) se presenta en una disolución. Tal disolución es una corriente de proceso, como se obtiene en procesos de craqueo, en una primera forma de realización muy especialmente preferente. En tal corriente de proceso, (B) se presenta típicamente con una fracción en el intervalo de un 0,0001 % en peso a un 15 % en peso. En una segunda forma de ejecución alternativa, muy especialmente preferente, la disolución puede ser una corriente de proceso, como se produce en la obtención de DCPD y/o CPD. En tal corriente de proceso, (B) se presenta típicamente con una fracción entre un 15 y un 100 % en peso, preferentemente entre un 70 y un 100 % en peso, de modo aún más preferente entre un 70 y un 99,99 % en peso.

35 En el sentido de la invención, la expresión "poner en contacto (A) y (B)" significa en especial que se añade (A) a (B), o (B) a (A). La adición de (A) a (B) o de (B) a (A) se puede efectuar según los métodos comunes del estado de la técnica.

45 En el procedimiento según la invención, la adición de (A) se puede realizar en cualquier corriente de alimentación (feed-stream) o descarga de una columna de destilación, en la alimentación y descarga de un cambiador de calor, o

5 en la alimentación y descarga de un evaporador ("caldera de cocción"), o en la alimentación y descarga de un condensador, o en la alimentación y descarga de un reactor. En el procedimiento según la invención, (A) se puede añadir además a tanques de almacenaje, que contienen una corriente de proceso que comprende (B). La adición de (A) a (B) se puede efectuar tanto antes, como también durante un procedimiento, como por ejemplo procedimiento de obtención o purificación.

10 En el procedimiento según la invención se añade preferentemente una cantidad efectiva de (A). En el ámbito de esta invención, bajo el concepto "cantidad efectiva de (A)" se entiende la cantidad de (A) que es necesaria para retrasar, o bien impedir la polimerización de (B) no deseada. Esta cantidad efectiva es dependiente de las condiciones bajo las cuales se almacena o se maneja el compuesto de ciclopentadieno, o la mezcla de varios compuestos de ciclopentadieno, y se puede determinar fácilmente por el especialista en cada caso. A modo de ejemplo, en el craqueo de dicitopentadieno, debido a las temperaturas más elevadas, es necesaria una cantidad de (A) más elevada que en el almacenaje de (B), por ejemplo, a temperatura ambiente.

15 En el procedimiento según la invención, (A) se emplea preferentemente en una cantidad tal que la concentración total de todos los compuestos de la estructura (I) se sitúa entre 10 ppb (m/m) y 100000 ppm (m/m), de modo especialmente preferente entre 1 ppm (m/m) y 50000 ppm (m/m), de modo muy especialmente preferente entre 10 ppm y 10000 ppm (m/m), del modo más preferente entre 100 ppm y 5000 ppm (m/m), referida respectivamente al peso total de todos los compuestos de ciclopentadieno.

20 La temperatura a la que se puede llevar a cabo el procedimiento según la invención no está limitada en principio, más bien es una característica de la presente invención que el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo tanto a bajas, como también a altas temperaturas, en especial en el intervalo de 0 °C a 250 °C, preferentemente 0 °C a 200 °C.

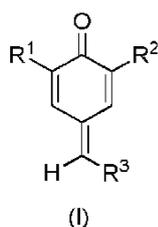
25 En el procedimiento según la invención, además de (A) también se puede emplear adicionalmente un inhibidor de polimerización (D). Tales inhibidores de polimerización se describen en el estado de la técnica, en este caso se trata, a modo de ejemplo, de nitroxidos, como por ejemplo oxo-TEMPO o 4-hidroxi-TEMPO, fenilendiaminas, hidroxilaminas, como dietilhidroxilamina (DEHA), compuestos nitro- o nitrosoaromáticos, como DNBP, (di-)fenoles, como hidroquinona, TBC o 2,6-di-terc-butilfenol, benzoquinonas, fenotiazinas, como PTZ.

Composición según la invención

La invención se refiere también a una composición (AB), que comprende (A) y (B),

siendo

30 (A) al menos un compuesto de la estructura (I)



con

35 R¹ y R², independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

R³ = -CN, -COOH, -COOR⁴, -COR⁵, -OCOR⁶, -CONR⁷R⁸, -PO(OR⁹)₂, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

con

ES 2 606 480 T3

R^4, R^5, R^6 = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

R^7 y R^8 , independientemente entre sí,

hidrógeno;

5 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

10 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

15 grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

o NR^7R^8 morfolino, piperidino o pirrolidino;

R^9, R^{10}, R^{11} =

hidrógeno;

20 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

25 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

30 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

35 R^{12} = grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar sustituidos con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxilo, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

45 R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar sustituido con al menos un

5 substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

siendo los sustituyentes de tipo R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes,

y

(B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

10 En una forma preferente de realización de la composición (AB) según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo; y

$R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -COR^5, -OCOR^6, -CONR^7R^8, -PO(OR^9)_2, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}-C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

$R^4, R^5, R^6 =$ grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

15 R^7R^8 , independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o NR^7R^8 morfolino o piperidino;

$R^9, R^{10}, R^{11} =$ grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

20 $R^{12} =$ grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

$R^{13} =$ hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

En una forma más preferente de realización de la composición (AB) según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo y terc-butilo; y

25 $R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}, -C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

$R^4 =$ grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

$R^{10}, R^{11} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

30 $R^{12} =$ grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

$R^{13} =$ grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

35 En una forma aún más preferente de realización de la composición (AB) según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

$R^3 = -CN, -COOH, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}$ o $-C\equiv C-R^{13}$;

con

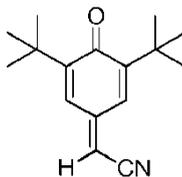
5 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, sec-butilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10 R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

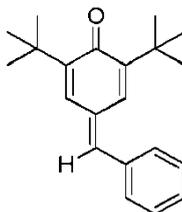
En una primera forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = CN, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (V) (a continuación también abreviada como "QM-1")



15 **QM-1**
(V)

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

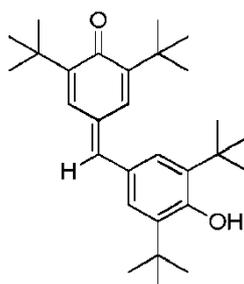
20 En una segunda forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = fenilo, pudiendo presentar entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VI) (a continuación también abreviada como "QM-2")



25 **QM-2**
(VI)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

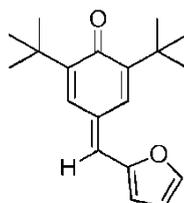
30 En una tercera forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VII) (a continuación también abreviada como "QM-3")



QM-3
(VII)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una cuarta forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 2-furilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VIII) (a continuación también abreviada como "QM-4")



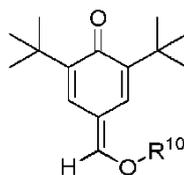
QM-4
(VIII)

10 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

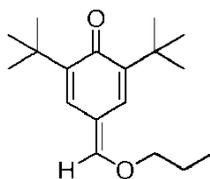
15 En una quinta forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OR^{10}$, siendo

20 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo; de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (IX)



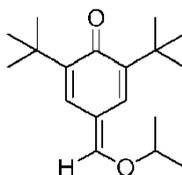
(IX)



QM-7
(XII)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

En una novena forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH(CH_3)_2$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIII) (a continuación también abreviada como "QM-8")

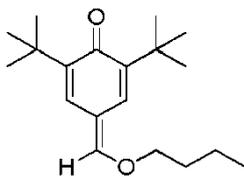


QM-8
(XIII)

10

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

15 En una décima forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIV) (a continuación también abreviada como "QM-9")

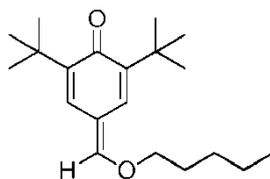


QM-9
(XIV)

20

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

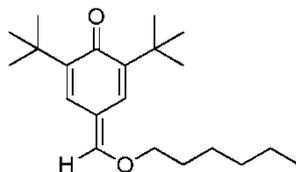
25 En una undécima forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XV) (a continuación también abreviada como "QM-10")



QM-10
(XV)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

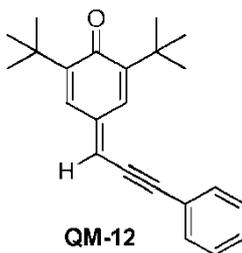
En una duodécima forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVI) (a continuación también abreviada como "QM-11")



QM-11
(XVI)

10 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

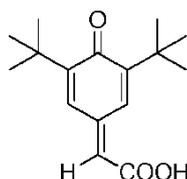
15 En una decimotercera forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-C\equiv C$ -fenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVII) (a continuación también abreviada como "QM-12")



QM-12
(XVII)

20 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

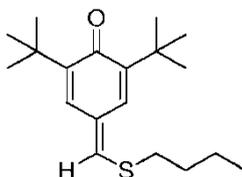
25 En una decimocuarta forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-COOH$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVIII) (a continuación también abreviada como "QM-13")



QM-13
(XVIII)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una decimoquinta forma, muy especialmente preferente, de realización de la composición (AB) según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-SCH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIX) (a continuación también abreviada como "QM-14")



QM-14
(XIX)

10 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

15 En la composición (AB) según la invención, la concentración total de todos los compuestos de la estructura (I) en la composición (AB) se sitúa entre 10 ppb (m/m) y 100000 ppm (m/m), de modo especialmente preferente entre 1 ppm (m/m) y 50000 ppm (m/m), de modo muy especialmente preferente entre 10 ppm y 10000 ppm (m/m), del modo más preferente entre 100 ppm y 5000 ppm (m/m), referida respectivamente al peso total de todos los compuestos de ciclopentadieno en la composición (AB).

20 En otra forma de realización preferente, la composición (AB) según la invención puede comprender también (C) adicionalmente, significando "(C)" "al menos un disolvente".

25 Como disolvente de la composición (AB) según la invención son apropiadas todas las sustancias en las que (A) es soluble en el intervalo de concentración deseado, y que son compatibles con (A) y no presentan una influencia interferente sobre el procedimiento según la invención, en especial disolventes apolares, preferentemente apolares aromáticos o alifáticos. El disolvente de la composición (AB) según la invención es seleccionado más preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, compuestos aromáticos alquilados una o varias veces, alcanos con un número de carbonos de 6 a 15, cicloalcanos con un número de carbonos de 6 a 15, fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición elevado, éteres con un número de carbonos de 6 a 15, ésteres con un número de carbonos de 6 a 15. De modo aún más preferente, el disolvente de la composición (AB) según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno, fracciones de hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado. De modo especialmente preferente, el disolvente de la composición (AB) según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por tolueno, etilbenceno, xileno y estireno. En una forma de realización alternativa, también el propio compuesto de ciclopentadieno puede servir como disolvente de la composición (AB) según la invención.

35 Si la composición (AB) según la invención comprende también (C), en la composición (AB) la proporción (m/m) de peso total de todos los compuestos de la estructura (I) contenidos en la composición (AB) respecto al peso total de

todos los disolventes contenidos en la composición (AB) se sitúa en el intervalo de 1 : 1000 a 100 : 1, más preferentemente en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1, de modo aún más preferente en el intervalo de 1 : 10 a 3 : 1.

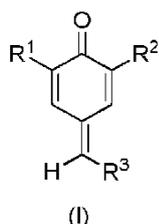
Empleo según la invención

5 La expresión "empleo según la invención" es equivalente a "empleo de (A) para la inhibición de la polimerización de (B)".

La invención se refiere también al empleo de (A) para la inhibición de la polimerización de (B),

siendo

(A) al menos un compuesto de la estructura (I)



10

con

R^1 y R^2 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

15 $R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -COR^5, -OCOR^6, -CONR^7R^8, -PO(OR^9)_2, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}, -C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

$R^4, R^5, R^6 =$ grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

20 R^7 y R^8 , independientemente entre sí,

hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxí;

25 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxí, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

30 grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxí;

o NR^7R^8 morfolino, piperidino o pirrolidino;

$R^9, R^{10}, R^{11} =$

hidrógeno;

5 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

15 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

15 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

20 $R^{12} =$ grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-pirrilo, grupo 3-pirrilo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-pirrilo, grupo 3-pirrilo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

30 $R^{13} =$ hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

35 siendo los substituyentes de tipo R^1, R^2, R^3 iguales o diferentes,

y

(B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

40 En una forma preferente de realización del empleo según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo y terc-butilo; y

$R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -COR^5, -OCOR^6, -CONR^7R^8, -PO(OR^9)_2, -O-R^{10}, -S-R^{11}, -R^{12} -C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

$R^4, R^5, R^6 =$ grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

R^7R^8 , independientemente entre sí, hidrógeno o un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, o NR^7R^8 morfolino o piperidino;

R^9, R^{10}, R^{11} = grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono o fenilo;

5 R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

10 En una forma más preferente de realización del empleo según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) se seleccionan, independientemente entre sí, a partir del grupo constituido por metilo y terc-butilo; y

R^3 = -CN, -COOH, -COOR⁴, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

con

R^4 = grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono;

R^{10}, R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

15 R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono, pudiendo los restos grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 12 átomos de carbono estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono.

20 En una forma aún más preferente de realización del empleo según la invención, R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -CN, -COOH, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹² o -C≡C-R¹³;

con

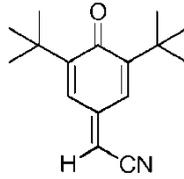
25 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, sec-butilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

30 R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

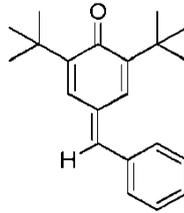
35 En una primera forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = CN, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (V) (a continuación también abreviada como "QM-1")



QM-1
(V)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una segunda forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = fenilo, pudiendo presentar entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VI) (a continuación también abreviada como "QM-2")

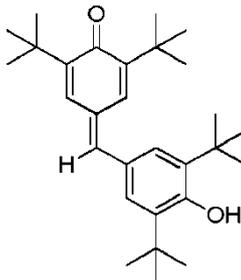


QM-2
(VI)

10

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

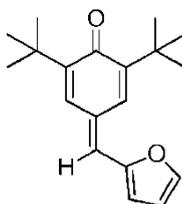
15 En una tercera forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VII) (a continuación también abreviada como "QM-3")



QM-3
(VII)

20 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

En una cuarta forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = 2-furilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (VIII) (a continuación también abreviada como "QM-4")



QM-4
(VIII)

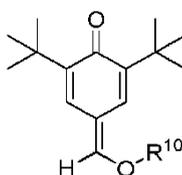
5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

10 En una quinta forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OR^{10}$, siendo

15 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo, preferentemente metilo, etilo, iso-propilo, n-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo o n-hexilo; de modo especialmente preferente metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo;

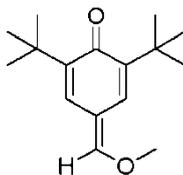
presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (IX)



(IX)

20 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

25 En una sexta forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (X) (a continuación también abreviada como "QM-5")

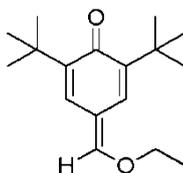


QM-5
(X)

5 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

En una séptima forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XI) (a continuación también abreviada como "QM-6")

10

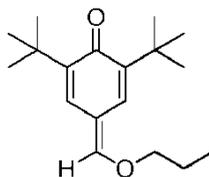


QM-6
(XI)

15 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

En una octava forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XII) (a continuación también abreviada como "QM-7")

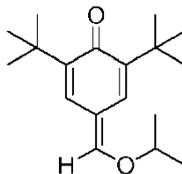
20



QM-7
(XII)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

En una novena forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH(CH_3)_2$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIII) (a continuación también abreviada como "QM-8")

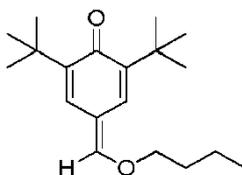


QM-8
(XIII)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

10 En una décima forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIV) (a continuación también abreviada como "QM-9")

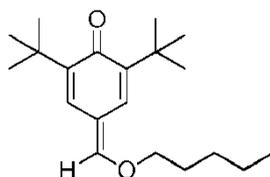


QM-9
(XIV)

15

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

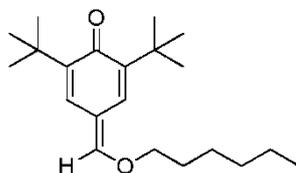
20 En una undécima forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XV) (a continuación también abreviada como "QM-10")



QM-10
(XV)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

En una duodécima forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-OCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVI) (a continuación también abreviada como "QM-11")

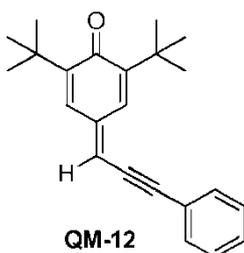


QM-11
(XVI)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

10 En una decimotercera forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-C\equiv C$ -fenilo, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVII) (a continuación también abreviada como "QM-12")

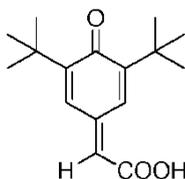


QM-12
(XVII)

15

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

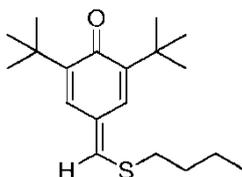
20 En una decimocuarta forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-COOH$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XVIII) (a continuación también abreviada como "QM-13")



QM-13
(XVIII)

25 y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitropentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitropentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitropentadieno.

En una decimoquinta forma, muy especialmente preferente, de realización del empleo según la invención, en el compuesto de la estructura (I) R^1 y R^2 son = terc-butilo y R^3 es = $-SCH_2CH_2CH_2CH_3$, presentando entonces el compuesto de la estructura (I) la estructura (XIX) (a continuación también abreviada como "QM-14")



QM-14
(XIX)

5

y el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitriclopentadieno, ciclopentadieno alquilado, dicitriclopentadieno alquilado, de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitriclopentadieno.

10 En el empleo según la invención, (A) se puede emplear en forma gaseosa, como producto sólido (por ejemplo como polvo) o como líquido, en especial como producto sólido (por ejemplo como polvo) o líquido, preferentemente como líquido. Si (A) se emplea como líquido en el empleo según la invención, entonces se emplea (A) especialmente como fusión o disuelto en (C), teniendo "(C)" el significado "al menos un disolvente".

15 Como disolvente en el empleo según la invención son apropiadas todas las sustancias en las que (A) es soluble en el intervalo de concentración deseado, y que son compatibles con (A) y no presentan una influencia interferente sobre el procedimiento según la invención, en especial disolventes apolares, preferentemente apolares aromáticos o alifáticos. El disolvente en el empleo según la invención es seleccionado más preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, compuestos aromáticos alquilados una o varias veces, alcanos con un número de carbonos de 6 a 15, cicloalcanos con un número de carbonos de 6 a 15, fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición elevado, éteres con un número de carbonos de 6 a 15, ésteres con un número de carbonos de 6 a 15. De modo aún más preferente, el disolvente en el empleo según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por benceno, tolueno, etilbenceno, xileno, estireno, fracciones de hidrocarburos aromáticos de punto de ebullición elevado. De modo especialmente preferente, el disolvente en el empleo según la invención se selecciona a partir del grupo constituido por tolueno, etilbenceno, xileno y estireno. En una forma de realización alternativa, también el propio compuesto de ciclopentadieno puede servir como disolvente en el empleo según la invención.

25

Si en el empleo según la invención se emplea (A) disuelto en (C), en la disolución (AC), la proporción (m/m) de peso total de todos los compuestos de la estructura (I) en la disolución (AC) respecto al peso total de todos los disolventes en la disolución (AC) se sitúa en el intervalo de 1 : 1000 a 100 : 1, más preferentemente en el intervalo de 1 : 100 a 10 : 1, de modo aún más preferente en el intervalo de 1 : 10 a 3 : 1.

30 En el empleo según la invención, (B) se puede presentar en forma gaseosa, como líquido o como producto sólido, en especial en forma gaseosa o como líquido, preferentemente como líquido. Si (B) se presenta como líquido es aún más preferente que se presente como fusión o en disolución. De modo especialmente preferente, (B) se presenta en una disolución. Tal disolución es una corriente de proceso, como se obtiene en procesos de craqueo, en una primera forma de realización muy especialmente preferente. En tal corriente de proceso, (B) se presenta típicamente con una fracción en el intervalo de un 0,0001 % en peso a un 15 % en peso.

35

En una segunda forma de ejecución alternativa, muy especialmente preferente, del empleo según la invención, la disolución puede ser una corriente de proceso, como se produce en la obtención de DCPD y/o CPD. En tal corriente de proceso, (B) se presenta típicamente con una fracción entre un 15 y un 100 % en peso, preferentemente entre un 70 y un 100 % en peso, de modo aún más preferente entre un 70 y un 99,99 % en peso.

40 En el empleo según la invención se ponen en contacto típicamente (A) y (B), lo que significa en especial que se añade (A) a (B), o (B) a (A), en el sentido de la invención.

La adición de (A) a (B) o de (B) a (A) se puede efectuar según los métodos comunes del estado de la técnica.

5 En el empleo según la invención, la adición de (A) se puede realizar en cualquier corriente de alimentación (feed-stream) o descarga de una columna de destilación, en la alimentación y descarga de un cambiador de calor, o en la alimentación y descarga de un evaporador ("caldera de cocción"), o en la alimentación y descarga de un condensador, o en la alimentación y descarga de un reactor. En el empleo según la invención, (A) se puede añadir además a tanques de almacenaje, que contienen una corriente de proceso que comprende (B). La adición de (A) a (B) se puede efectuar tanto antes, como también durante un procedimiento, como por ejemplo procedimiento de obtención o purificación.

10 En el empleo según la invención se añade preferentemente una cantidad efectiva de (A). En el ámbito de esta invención, bajo el concepto "cantidad efectiva de (A)" se entiende la cantidad de (A) que es necesaria para retrasar, o bien impedir la polimerización de (B) no deseada. Esta cantidad efectiva es dependiente de las condiciones bajo las cuales se almacena o se maneja el compuesto de ciclopentadieno, o la mezcla de varios compuestos de ciclopentadieno, y se puede determinar fácilmente por el especialista en cada caso. A modo de ejemplo, en el craqueo de dicitopentadieno, debido a las temperaturas más elevadas, es necesaria una cantidad de (A) más elevada que en el almacenaje de (B), por ejemplo, a temperatura ambiente.

15 En el empleo según la invención, (A) se emplea preferentemente en una cantidad tal que la concentración total de todos los compuestos de la estructura (I) se sitúa entre 10 ppb (m/m) y 100000 ppm (m/m), de modo especialmente preferente entre 1 ppm (m/m) y 50000 ppm (m/m), de modo muy especialmente preferente entre 10 ppm y 10000 ppm (m/m), del modo más preferente entre 100 ppm y 5000 ppm (m/m), referida respectivamente al peso total de todos los compuestos de ciclopentadieno.

20 La temperatura a la que se puede llevar a cabo el empleo según la invención no está limitada en principio, más bien es una característica de la presente invención que el procedimiento según la invención se puede llevar a cabo tanto a bajas, como también a altas temperaturas, en especial en el intervalo de 0 °C a 250 °C, preferentemente 0 °C a 200 °C.

25 En el empleo según la invención, además de (A) también se puede emplear adicionalmente un inhibidor de polimerización (D). Tales inhibidores de polimerización se describen en el estado de la técnica, en este caso se trata, a modo de ejemplo, de nitróxidos, como por ejemplo oxo-TEMPO o 4-hidroxi-TEMPO, fenilendiaminas, hidroxilaminas, como dietilhidroxilamina (DEHA), compuestos nitro- o nitrosoaromáticos, como DNBP, (di-)fenoles, como hidroquinona, TBC o 2,6-di-terc-butilfenol, benzoquinonas, fenotiazinas, como PTZ.

30 Los siguientes ejemplos deben explicar la invención más detalladamente, sin que la invención se deba limitar a estas formas de realización.

Parte de ejemplos

Descripción general – ensayos de detección; ejemplos 1 – 11

Se montó la siguiente instalación: se equipa un matraz de varias bocas de 250 ml con un refrigerante de reflujo, un abastecimiento de nitrógeno y un tomamuestras.

35 Se funden 100 g de dicitopentadieno (pureza: 98 %) y se pesan en el matraz de 250 ml.

El dicitopentadieno se inunda con nitrógeno y se añaden 50 mg (500 ppm) del inhibidor a analizar mostrado en la tabla 1.

40 Mientras que el dicitopentano se inunda continuamente con nitrógeno de modo adicional, el matraz se sumerge en un baño de aceite, que se calentó previamente a 170°C. La inmersión del matraz es el punto de partida de la reacción.

Comenzando con la inmersión del matraz se toman muestras de 0,5-1 ml cada 30 minutos con ayuda de una jeringa de vidrio. Las muestras se diluyen en etilbenceno en proporción ponderal 1 : 9 y se miden por medio de detector ELS (ELS = *evaporative light scattering*).

45 El detector ELS (Polymerlabs; tipo: PL-ELS 1000) está conectado a una instalación de HPLC, que se acciona sin columna de separación. Como agente eluyente se emplea etilbenceno, con una velocidad de flujo de 1 ml/min. Se inyectan 20 µl de muestra diluida.

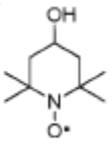
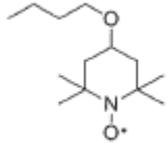
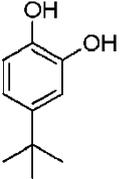
En el detector ELS se ajustan los siguientes parámetros:

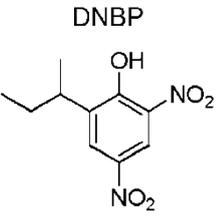
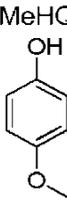
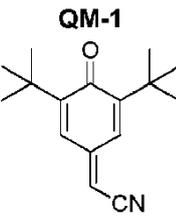
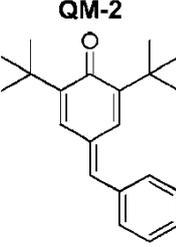
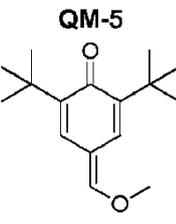
- Corriente de nitrógeno: 1.2 l/h
- Nebulizador: 100 °C
- Evaporador: 130 °C

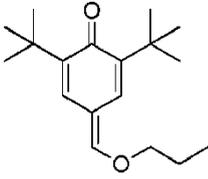
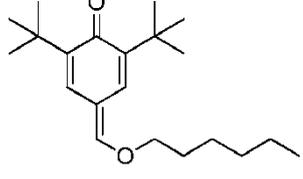
5 El área de pico detectada es una medida del contenido en oligómero/polímero de la muestra. No se determinan contenidos absolutos en oligómero-polímero. En el intervalo de medida, el área de pico es proporcional al contenido en oligómero/polímero, de modo que los resultados para los diferentes inhibidores son comparables.

10 Los resultados tras 120 min y 240 min se reúnen en la siguiente tabla 1 – en la figura 1 se representan gráficamente todos los valores de medida. El ejemplo 1 es el ensayo en blanco (sin adición de un inhibidor). Los ejemplos 2 a 6 son ejemplos comparativos no según la invención, que se llevaron a cabo con los inhibidores, descritos en el estado de la técnica para la inhibición de polimerizaciones de ciclopentadieno, 4-hidroxi-TEMPO (4-HT; ejemplo 2), 4-butoxi-TEMPO (4-BT; ejemplo 3), *terc*-butil-catecol (TBC; ejemplo 4), o bien dinitro-sec-butifenol (DNBP; ejemplo 5), monometiléter de hidroquinona (MeHQ; ejemplo 6). Los ejemplos 7 a 11 son ejemplos según la invención, que se llevaron a cabo con los compuestos QM-1 (ejemplo 7), QM-2 (ejemplo 8), QM-5 (ejemplo 9), QM-7 (ejemplo 10) y QM-11 (ejemplo 11).

15 Tabla 1:

Ejemplo	Nombre y estructura del inhibidor	Área de pico	
		tras 120 min	tras 240 min
1	Sin inhibidor (ensayo en blanco)	1100	2300
2	4-Hidroxi-TEMPO 	810	1880
3	4-Butoxi-TEMPO 	750	1830
4	TBC 	340	930
5		1140	2450

Ejemplo	Nombre y estructura del inhibidor	Área de pico	
		tras 120 min	tras 240 min
	<p>DNBP</p> 		
6	<p>MeHQ</p> 	1110	2350
7	<p>QM-1</p> 	90	320
8	<p>QM-2</p> 	160	290
9	<p>QM-5</p> 	160	360
10		200	450

Ejemplo	Nombre y estructura del inhibidor	Área de pico	
		tras 120 min	tras 240 min
	<p style="text-align: center;">QM-7</p> 		
11	<p style="text-align: center;">QM-11</p> 	330	660

Resultados de los ejemplos 1 - 11:

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo no según la invención): valor obtenido mediante ensayo en blanco (sin adición de inhibidor)

- 5 La curva asciende continuamente durante el intervalo de medida de 4 horas, es decir, el contenido en polímero aumenta continuamente. Después de dos horas se midió un área de pico de 1100, después de cuatro horas ésta había aumentado a 2300, algo más del doble.

Ejemplos 2 y 3 (ejemplos comparativos no según la invención): derivados TEMPO (4-hidroxi-TEMPO; 4-butoxi-TEMPO)

- 10 Como se puede extraer de la curva en la figura 1, en los primeros 30 minutos no se forma casi polímero, pero las curvas (y con ellas el contenido en polímero) ascienden a continuación con la misma pendiente que la curva del ensayo en blanco. Después de cuatro horas se ha alcanzado un área de pico de 1400-1700 de este modo.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo no según la invención): TBC

- 15 Los más potentes de los inhibidores ya descritos en la bibliografía. La polimerización se ralentiza en gran medida en comparación con el valor obtenido mediante ensayo en blanco, o bien los derivados TEMPO o DNBP. También solo después de cuatro horas se alcanza un área de pico de 640.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo no según la invención): DNBP

- 20 En el caso de monómeros "normales", que tienden a la polimerización y contienen vinilo, como por ejemplo estireno, DNBP actúa como buen retardador (véase ejemplo 16 no según la invención). También se asigna al mismo que interviene en el mecanismo Diels-Alder. Por lo tanto, sería de esperar que DNBP diera buen resultado en este ensayo. No obstante, en el empleo en el ensayo se muestra que DNBP no tiene ninguna acción respecto a la polimerización de dicitopentadieno o ciclopentadieno. La polimerización en presencia de DNBP se desarrolla exactamente como sin ningún tipo de adición. El área de pico detectada después de dos, o bien cuatro horas, corresponde a la del valor obtenido mediante ensayo en blanco (ejemplo 1).

- 25 Ejemplo 6 (ejemplo comparativo no según la invención): MeHQ

En algunos procedimientos descritos en la bibliografía se emplea MeHQ como estabilizador. No obstante, éste no muestra ninguna acción en el ensayo con (di-)ciclopentadieno.

Ejemplos 7 - 11 (ejemplos según la invención): quinonmetidas [QM-1, QM-2, QM-5, QM-7, QM-11]

5 En el caso de monómeros "normales", que tienden a la polimerización y contienen vinilo, como por ejemplo estireno, las quinonmetidas analizadas actúan como buenos retardadores – al igual que DNBP. Por lo tanto, según el estado de la técnica – comparación de DNBP y quinonmetida en estireno – sería de esperar que las quinonmetidas no muestren ninguna eficacia.

10 Es tanto más sorprendente que las quinonmetidas empleadas ralentizan en gran medida la polimerización de ciclopentadieno, o bien dicitopentadieno. El efecto es mayor que con cualquier otro de los inhibidores que se han analizado.

Ensayo comparativo bajo utilización de estireno como monómero; ejemplos 12-21:

15 Se libera estireno disponible comercialmente, estabilizado, del estabilizador *terc*-butil-1,2-hidroxibenceno (TBC) a una presión reducida de 95 mbar y una temperatura de cola de 75°C en una atmósfera de nitrógeno inerte. La instalación de ensayo, que está constituida por un matraz de varias bocas, que está provisto 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 varias bocas, y se mezclan con 100 ppm de un inhibidor según la tabla 2. Mediante la alimentación de nitrógeno constante a través de una frita de vidrio se garantiza una atmósfera de nitrógeno inerte en la disolución de estireno durante el intervalo de tiempo total. La disolución de estireno se agita intensivamente.

20 Para iniciar el experimento se sumerge el matraz en un baño de aceite calentado previamente a 110°C, en tal medida 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 aproximadamente 3 g de disolución de estireno a través del septum a intervalos regulares, se pesan exactamente y se añaden a 50 ml de metanol. La mezcla de metanol se agita durante una 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 remanente en el crisol filtrante de vidrio. A partir del valor determinado y la pesada se determina la fracción de polímero porcentual. Este contenido en polímero se representa frente al tiempo de reacción (véase también valores adicionales que están representados en la figura 2).

30

Tabla 2

Ejemplo	Nombre y estructura del inhibidor	Contenido en polímero en %	
		tras 120 min	tras 210 min
12	Sin inhibidor (ensayo en blanco)	9,3	16,4
13	4-Hidroxi-TEMPO (4-HT)	3,0	8,2
14	4-Butoxi-TEMPO	2,4	8,1
15	TBC	6,0	14,2
16	DNBP	1,2	2,8
17	QM-1	0,9	10,3
18	QM-2	1,0	2,9
19	QM-5	1,1	2,8
20	QM-7	2,0	3,4
21	QM-8	2,7	5,0

Valoración de los ejemplos 12 – 21

5 De la tabla se desprende que los derivados TEMPO (ejemplos 13 y 14) inhiben convenientemente la polimerización de estireno a corto plazo. Después, éstos se han consumido y ya no muestran casi ninguna acción. Se hallan resultados correspondientes también en (di-)ciclopentadieno (ejemplos 2 y 3).

Por el contrario, TBC (ejemplo 15) no muestra casi ninguna acción en el ensayo de estireno, mientras que presenta una eficacia bastante conveniente en (di-)ciclopentadieno (ejemplo 4).

10 En el caso de DNBP (ejemplo 16) el efecto es exactamente inverso. Mientras que éste presenta una eficacia casi tan conveniente, o incluso mejor que las quinonmetidas QM-2, QM-5, QM-7, QM-8 (ejemplos 18 - 21) en estireno, DNBP no muestra ninguna acción en (di-)ciclopentadieno (ejemplo 5). Por el contrario, todas las quinonmetidas son muy activas en (di-)ciclopentadieno (ejemplos 7 - 11).

15 En contrapartida a las demás quinonmetidas, QM-1 en estireno se muestra como inhibidor potente, pero pierde su acción tras un tiempo breve (ejemplo 17). Por el contrario, éste muestra sorprendentemente una eficacia muy conveniente, duradera, en (di-)ciclopentadieno (ejemplo 7).

De la comparación de resultados de ensayo con (di-)ciclopentadieno y estireno se puede concluir que, en el caso de la polimerización de ambos monómeros que contienen doble enlace, se trata de mecanismos diferentes. No se puede predecir la eficacia de los inhibidores de un monómero a otro.

En la figura 2 se muestran como comparación los valores obtenidos con QM-1 y QM-5.

ES 2 606 480 T3

Descripción general – empleo en la obtención de ciclopentadieno; ejemplos 22 y 23

Se afora un matraz de varias bocas de 500 ml y se aplica una marca en 400 ml. Está prevista una dosificación continua de dicitopentadieno fresco. El matraz se dota de una columna calentable, que está equipada con anillos Raschig de vidrio. El baño de aceite se tempera a 180°C.

5 En los ensayos continuos se emplea DCPD técnico (93 %).

El dicitopentadieno total a emplear se mezcla con 5000 ppm de inhibidor a analizar. Se inundan 100 g de dicitopentadieno (con inhibidor) continuamente con una corriente de nitrógeno ligera.

10 Después se sumerge el matraz de varias bocas en el baño de aceite temperado previamente. Al alcanzar una temperatura de cola de 160°C se añaden con dosificación por hora continuamente 30 ml de dicitopentadieno (con inhibidor) en la cola. A partir de una temperatura de aproximadamente 164°C, la cola entra en ebullición, el dicitopentadieno se disocia para dar ciclopentadieno, y se destila a través de la columna.

El ciclopentadieno obtenido se recoge en un depósito enfriado a -3°C.

15 Si ya no se produce suficiente ciclopentadieno bajo las temperaturas dadas, aumenta el nivel de cola. Al alcanzar un nivel de cola de 400 ml se concluye la dosificación y se destila de la cola el resto de dicitopentadieno y ciclopentadieno producido. Los resultados se representan en la tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Inhibidor	Tiempo de ejecución en h	Cantidad total de DCPD en g	CPD aislado en g	Rendimiento en %
22	Sin adición	38,00	1197,2	854,8	76,8
23	QM-5	43,50	1324	976,8	79,3

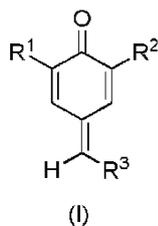
20 Como se desprende de la tabla, la adición de QM-5 muestra un claro efecto de ampliación sobre el tiempo de ejecución de la obtención de dicitopentadieno y ciclopentadieno. En lugar de 38 h, la instalación se puede accionar sin intercambio de cola durante 43,5 h. Además se puede aumentar el rendimiento en ciclopentadieno, referido al empleo total de dicitopentadieno, de un 76,8 % a un 79,3 %.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la inhibición de la polimerización de (B), caracterizado por que se ponen en contacto (A) y (B),

siendo

5 (A) al menos un compuesto de la estructura (I)



con

10 R¹ y R², independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

R³ = -CN, -COOH, -COOR⁴, -COR⁵, -OCOR⁶, -CONR⁷R⁸, -PO(OR⁹)₂, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

con

15 R⁴, R⁵, R⁶ = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

R⁷ y R⁸, independientemente entre sí,

hidrógeno;

20 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

25 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

30 o NR⁷R⁸ morfolino, piperidino o pirrolidino;

R⁹, R¹⁰, R¹¹ =

hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

5 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

15 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

20 R^{12} = grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar sustituidos con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

25 R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

siendo los sustituyentes de tipo R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes,

y

35 (B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

$R^3 = -CN, -COOH, -OR^{10}, -SR^{11}, -R^{12}$ o $-C\equiv C-R^{13}$;

con

40 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo;

45 R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

5 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -O- R^{10} con R^{10} = metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = - R^{12} con R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, preferentemente grupo 2-furilo.

10 5.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el compuesto de ciclopentadieno es seleccionado a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado y dicitopentadieno alquilado.

6.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

15 7.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que (A) se presenta como disolución (AC) en (C), siendo (C) al menos un disolvente, seleccionándose el disolvente preferentemente a partir del grupo constituido por benceno, compuestos aromáticos alquilados una o varias veces, alcanos con un número de carbonos de 6 a 15, cicloalcanos con un número de carbonos de 6 a 15, fracciones de hidrocarburos de punto de ebullición elevado, éteres con un número de carbonos de 6 a 15, ésteres con un número de carbonos de 6 a 15.

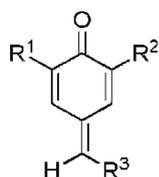
20 8.- Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado por que la proporción (m/m) de peso total de todos los compuestos de la estructura (I) en la disolución (AC) respecto al peso total de todos los disolventes en la disolución (AC) se sitúa en el intervalo de 1 : 1000 a 100 : 1.

25 9.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la concentración total de todos los compuestos de la estructura (I) se sitúa entre 10 ppb (m/m) y 100000 ppm (m/m), referida al peso total de todos los compuestos de ciclopentadieno.

10.- Procedimiento según una o varias de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que (B) en una corriente de proceso se presenta en una concentración de un 0,0001 a un 15 % en peso.

11.- Composición (AB), que comprende (A) y (B), siendo

(A) al menos un compuesto de la estructura (I)



30 (I)

con

35 R^1 y R^2 , independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

ES 2 606 480 T3

$R^3 = -CN, -COOH, -COOR^4, -COR^5, -OCOR^6, -CONR^7R^8, -PO(OR^9)_2, -OR^{10}, -S-R^{11}, -R^{12}, -C\equiv C-R^{13}$ o halógeno;

con

5 $R^4, R^5, R^6 =$ grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

R^7 y R^8 , independientemente entre sí,

hidrógeno;

10 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

15 grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxilo;

o NR^7R^8 morfolino, piperidino o pirrolidino;

20 $R^9, R^{10}, R^{11} =$

hidrógeno;

25 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_x]_yH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_x]_yH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

30 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_x]_yH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

35 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_x]_yH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo $R^{14} =$ grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

40 $R^{12} =$ grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo

alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

5 R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

10 siendo los substituyentes de tipo R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes,

y

(B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

15 12.- Composición (AB) según la reivindicación 11, caracterizada por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -CN, -COOH, -O- R^{10} , -S- R^{11} , - R^{12} o -C≡C- R^{13} ;

con

20 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo;

R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

25 R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

13.- Composición (AB) según la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -O- R^{10} con R^{10} = metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo.

30 14.- Composición (AB) según la reivindicación 11 o 12, caracterizada por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = - R^{12} con R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, preferentemente grupo 2-furilo.

35 15.- Composición (AB) según una de las reivindicaciones 11 a 14, caracterizada por que el compuesto de ciclopentadieno es seleccionado a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado y dicitopentadieno alquilado.

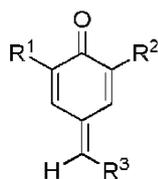
16.- Composición (AB) según una o varias de las reivindicaciones 11 a 15, caracterizada por que el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

17.- Composición (AB) según una o varias de las reivindicaciones 11 a 16, caracterizada por que la concentración total de todos los compuestos de la estructura (I) en la composición (AB) se sitúa entre 10 ppb (m/m) y 100000 ppm (m/m), referida al peso total de todos los compuestos de ciclopentadieno en la composición (AB).

18.- Empleo de (A) para la inhibición de la polimerización de (B),

5 siendo

(A) al menos un compuesto de la estructura (I)



(I)

con

10 R¹ y R², independientemente entre sí, hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, o grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono;

R³ = -CN, -COOH, -COOR⁴, -COR⁵, -OCOR⁶, -CONR⁷R⁸, -PO(OR⁹)₂, -O-R¹⁰, -S-R¹¹, -R¹², -C≡C-R¹³ o halógeno;

15 con

R⁴, R⁵, R⁶ = grupo alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, grupo cicloalquilo con 3 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono;

R⁷ y R⁸, independientemente entre sí,

hidrógeno;

20 grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxil;

25 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxil, grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono;

30 grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, que puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 4 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono, grupo hidroxil;

o NR⁷R⁸ morfolino, piperidino o pirrolidino;

R⁹, R¹⁰, R¹¹ =

hidrógeno;

grupo alquilo con 1 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

5 grupo cicloalquilo con 3 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

10 grupo fenilalquilo con 7 a 15 átomos de carbono que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono; o

15 grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, que puede estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo dialquilamino, $-OR^{14}$, $-[O(CH_2)_y]_xH$, siendo $x = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ o 10 e $y = 1, 2, 3$ o 4 , y siendo R^{14} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

20 R^{12} = grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono; pudiendo los restos grupo 2-piridilo, grupo 3-piridilo, grupo 4-piridilo, grupo 2-tienilo, grupo 3-tienilo, grupo 2-piririlo, grupo 3-piririlo, grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o grupo arilo con 6 a 15 átomos de carbono, estar substituidos con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

25 R^{13} = hidrógeno, grupo alquilo con 1 a 12 átomos de carbono, grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono, pudiendo el grupo arilo con 6 a 10 átomos de carbono estar substituido con al menos un substituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo nitro, grupo amino, grupo ciano, grupo carboxi, grupo aminocarbonilo, halógeno, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alcoxi con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquiltio con 1 a 8 átomos de carbono, grupo alquilamino con 1 a 8 átomos de carbono, grupo dialquilamino con 2 a 8 átomos de carbono y grupo carboxilato con 2 a 8 átomos de carbono;

siendo los substituyentes de tipo R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes,

y

35 (B) al menos un compuesto de ciclopentadieno.

19.- Empleo según la reivindicación 18, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

$R^3 = -CN, -COOH, -OR^{10}, -SR^{11}, -R^{12}$ o $-C\equiv C-R^{13}$;

con

40 R^{10} = metilo, etilo, isopropilo, n-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, n-hexilo, 1-metilpentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo;

45 R^{11} = grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;

R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, pudiendo fenilo estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado a partir del grupo constituido por grupo hidroxilo, grupo alquilo con 1 a 8 átomos de carbono;

R^{13} = fenilo.

5 20.- Empleo según la reivindicación 18 o 19, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = -O- R^{10} con R^{10} = metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, n-pentilo o n-hexilo.

21.- Empleo según la reivindicación 18 o 19, caracterizado por que R^1 y R^2 en el compuesto de la estructura (I) son terc-butilo; y

R^3 = - R^{12} con R^{12} = grupo 2-furilo, grupo 3-furilo o fenilo, preferentemente grupo 2-furilo.

10 22.- Empleo según una o varias de las reivindicaciones 18 a 21, caracterizado por que el compuesto de ciclopentadieno es seleccionado a partir del grupo constituido por ciclopentadieno, dicitopentadieno, ciclopentadieno alquilado y dicitopentadieno alquilado.

23.- Empleo según una o varias de las reivindicaciones 18 a 22, caracterizado por que el compuesto de ciclopentadieno se selecciona a partir del grupo constituido por ciclopentadieno y dicitopentadieno.

15

Figura 1

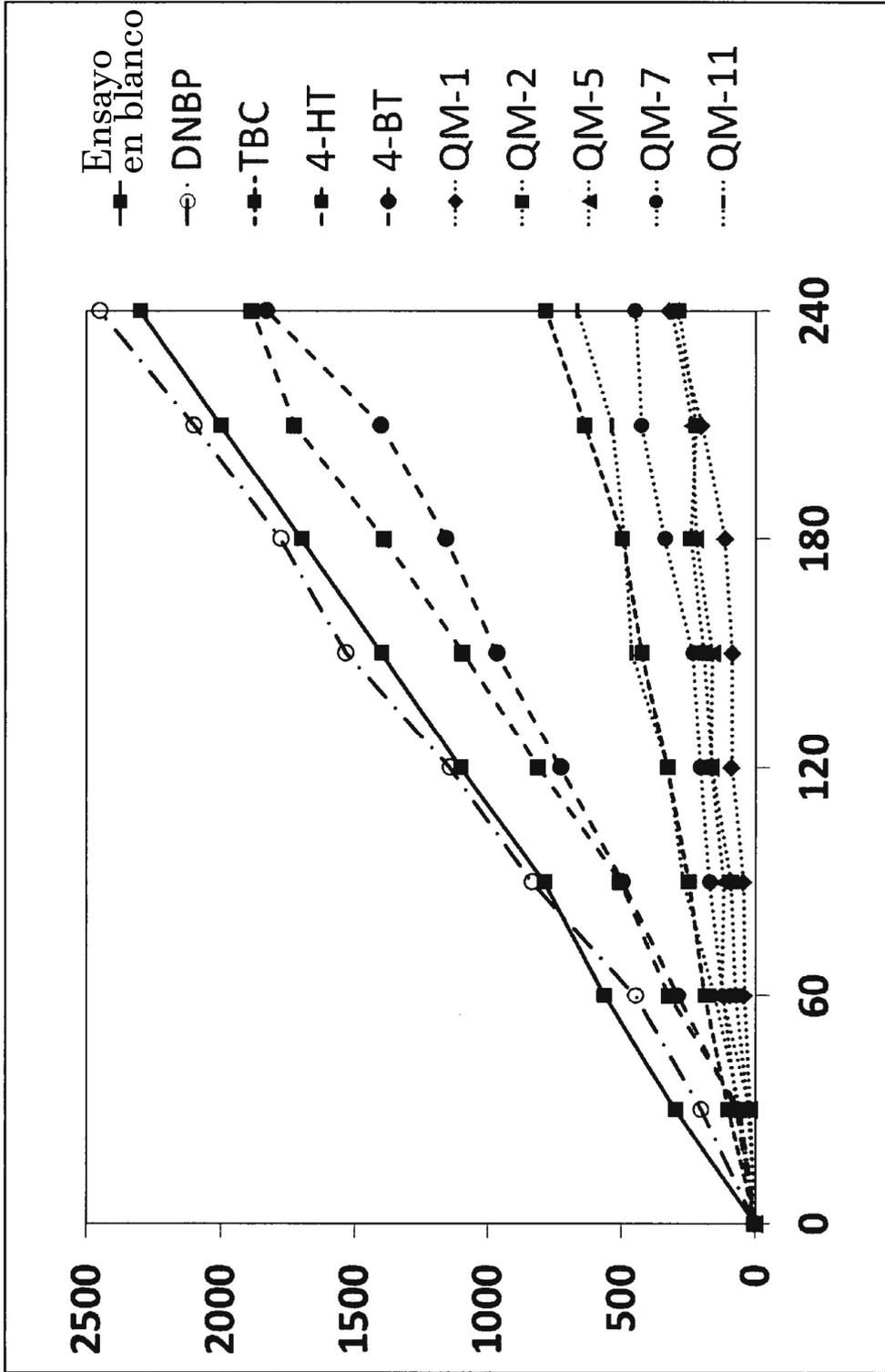


Figura 2

