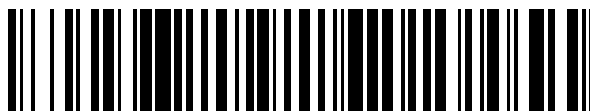


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 299**

51 Int. Cl.:

C08F 2/42 (2006.01)

B01J 19/00 (2006.01)

C08F 22/02 (2006.01)

C08F 22/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2013 PCT/EP2013/003666**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.07.2014 WO14106518**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2013 E 13801988 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2941443**

54 Título: **Procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias y disolución de inhibidor, así como su empleo**

30 Prioridad:

05.01.2013 DE 102013000128

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

13.07.2017

73 Titular/es:

**ALLESSA GMBH (100.0%)
Alt Fechenheim 34
60386 Frankfurt am Main, DE**

72 Inventor/es:

**KOCH, PETER y
KRATTENMACHER, MANFRED**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 624 299 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias y disolución de inhibidor, así como su empleo

5 La presente invención se refiere a disoluciones y a un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias.

Ya que las polimerizaciones radicalarias, una vez se han desencadenado – a propósito o involuntariamente – son fuertemente exotérmicas, en el caso de descarga deficiente del calor de reacción mediante calentamiento independiente de la masa de reacción se puede acelerar la polimerización de tal manera que se pierda el control de la misma, y se llegue a estados críticos – incluida una explosión del depósito de reacción –.

10 Por lo tanto, si la descarga de calor citada anteriormente en el caso de polimerizaciones radicalarias se desarrolla de modo deficiente, existe el peligro de que la polimerización se desarrolle tan violentamente que el recipiente que contiene la mezcla de polimerización explote si no se contrarresta la polimerización descontrolada (por ejemplo una polimerización radicalaria en substancia, disolución, emulsión o suspensión de compuestos que presentan al menos al menos un grupo con insaturación etilénica (monómeros)).

15 No obstante, también en el caso de polimerizaciones radicalarias desencadenadas involuntariamente se requiere en especial tal oposición eficaz. Se pueden presentar polimerizaciones radicalarias desencadenadas involuntariamente, por ejemplo, en el almacenaje y/o en el transporte de sustancias que contienen monómeros, ya que tanto el calor, como también la luz, o radicales no deseados, pueden desencadenar una polimerización radicalaria de monómeros. Habitualmente se intenta contrarrestar de manera preventiva tales polimerizaciones radicalarias no deseadas añadiéndose a los monómeros cantidades reducidas (por regla general hasta 1000 ppm en peso) de inhibidores de polimerizaciones radicalarias (capturadores de radicales, inhibidores de polimerización). No obstante, su acción inhibidora no debe ser demasiado marcada, ya que, en caso contrario, éstos se deberían separar de nuevo de los monómeros antes de un empleo posterior con el fin de una polimerización iniciada a través de radicales. No obstante, una acción moderadamente inhibidora, como presenta por ejemplo, el monometiléter de hidroquinona (MEHQ), puede ser dominada normalmente por tales inhibidores de polimerización radicalarios, por lo cual MEHQ es un estabilizador de almacenaje y/o transporte aplicado con especial frecuencia para monómeros. Sin embargo, la experiencia ha mostrado que, incluso en el caso de monómeros estabilizados con estabilizadores de almacenaje y/o transporte, no se puede excluir completamente una polimerización radicalaria no deseada de los mismos. Esto último es aplicable en especial si en el caso de los monómeros se trata de monómeros (met)acrílicos especialmente polimerizables a través de radicales y/o estireno.

35 En este caso, bajo el concepto monómeros (met)acrílicos se debe entender sustancias que están constituidas por ácido acrílico, o bien ácido metacrílico, o bien sus derivados, a modo de ejemplo por acroleína, metacroleína, ácido acrílico, ácido metacrílico y/o por ésteres de ambos ácidos citados anteriormente. En esta descripción, (met)acrilato se emplea generalmente como notación abreviada para acrilato y/o metacrilato.

40 Sobre todo sustancias que están constituidas en al menos un 90 % en peso por monómeros (met)acrílicos y/o por estireno están en peligro respecto a una polimerización radicalaria no deseada (esto se aplica también en el caso de adición de inhibidor de polimerización preventiva). Este es el caso sobre todo si tales sustancias están expuestas a condiciones externas extremas en el transporte y/o en el almacenaje (por ejemplo temperaturas extremadamente elevadas en el transporte por barco a través de diversas zonas climáticas (por ejemplo a través del ecuador), como es el caso, por ejemplo, en el transporte de Europa al sudeste de Asia, o temperaturas extremadamente bajas, como en el almacenaje en tanques situados en exteriores en países nórdicos. En especial las bajas temperaturas no son inofensivas, ya que en casos extremos pueden conducir a la cristalización parcial o completa de los monómeros. Esto último ocasiona normalmente una disgregación de monómeros y estabilizador (“purificación por cristalización”), lo que puede conducir a que, en una fusión posterior, se presente durante un cierto intervalo de tiempo una zona de monómeros no estabilizada, de la que puede partir una polimerización radicalaria no deseada con alta probabilidad.

50 Por lo tanto, para un transporte seguro y/o para un almacenaje seguro de sustancias que contienen monómeros se requiere un procedimiento que sea apto para finalizar lo más rápidamente posible una polimerización radicalaria de los monómeros desencadenada involuntariamente. No obstante, también se requiere tal procedimiento para poder detener inmediatamente polimerizaciones radicalarias deseadas incontroladas.

55 Una oposición eficaz a tal polimerización radicalaria fuera de control se describe ya en la bibliografía (véase, por ejemplo, Process Safety Progress 1993 (vol. 12. nº 2), páginas 111-114, el documento WO 99/21893 A2 y el documento DE 199 18 970 A1).

Con este fin se emplean disoluciones de inhibidores de polimerización radicalaria conocidos [por ejemplo fenotiazina o monometiléter de hidroquinona (MEHQ)].

5 Mientras que el artículo periodístico en Process Safety Progress no da ninguna indicación sobre posibles disolventes, en ambos documentos de patente citados anteriormente se describe el empleo de N-metilpirrolidona y/o de N-etilpirrolidona.

Las citadas N-alquilpirrolidonas son buenos disolventes para fenotiazina y/o para MEHQ, y sus disoluciones son estables a bajas temperaturas hasta -11°C. Además, su miscibilidad con agua se considera ventajosa, ya que en esta forma también son aplicables en sistemas de base acuosa.

10 Sin embargo, debido a su acción mutagénica, o bien su nocividad para la salud en el caso de ingestión, las alquilpirrolidonas requieren identificación. Por lo tanto, existe un gran interés en formulaciones alternativas de los inhibidores con disolventes (miscibles con agua) orgánicos, que sean inofensivos desde el punto de vista toxicológico, y que no requieran identificación idealmente. La bibliografía citada anteriormente no da ninguna indicación sobre tales disolventes.

15 En algunos ensayos se verificó que la fenotiazina es apenas soluble en los disolventes orgánicos de uso común (por ejemplo, la solubilidad en metanol, etanol, isopropanol, tolueno, ciclohexano o n-hexano asciende a menos de un 2-3 por ciento en peso). Únicamente en la ya mencionada N-metilpirrolidona y en dimetilformamida análoga desde el punto de vista químico y toxicológico se pudieron obtener disoluciones concentradas de un 30 por ciento en peso o porcentajes superiores.

20 También tetrahidrofurano y acetona se pudieron identificar como buenos disolventes. Lamentablemente, estos disolventes tienen bajos puntos de ebullición y de inflamación, lo que dificulta transporte, almacenaje y manejabilidad de las disoluciones.

25 En el documento EP1229005 se da a conocer un método de almacenaje y transporte de materiales que contienen alcoxi(poli)alquilenglicol. El documento EP1918108 da a conocer composiciones líquidas que contienen, además de un agente tensioactivo, también un inhibidor de polimerizaciones radicalarias para la inhibición de reacciones de reticulación no deseadas. En el documento EP1683652 se describe, entre otros, un procedimiento de polimerización en el que se puede emplear etilenglicol como disolvente. En el documento WO02/50160 se describe un procedimiento para la obtención de alquilpolialquilenglicolésteres de ácidos carboxílicos con insaturación monoetilénica, pudiéndose efectuar la esterificación, entre otras maneras, en presencia de fenotiazina.

30 Por lo tanto, era tarea de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias de la manera más ventajosa posible y aplicable del modo más amplio posible.

35 Por consiguiente, se descubrió un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias mediante adición de una disolución de inhibidor que contiene compuesto de fenotiazina y/o un monoalquiléter de hidroquinona al sistema en polimerización radicalaria, que está caracterizado por que el disolvente de la disolución de inhibidor contiene, en al menos un 50 % de su peso, en derivados de alquilenglicol y/o de polialquilenglicol eterificados en posición terminal.

40 Sorprendentemente se descubrió que los inhibidores fenotiazina y monoalquiléter de hidroquinona, en especial fenotiazina y/o MEHQ, son convenientemente solubles en (poli)alquilenglicol(es), y forman disoluciones estables a temperaturas descendentes hasta, a modo de ejemplo, -25°C. En este caso, es especialmente sorprendente el hecho de que la solubilidad de fenotiazina en (poli)alquilenglicoles en el intervalo entre -20°C y +20°C sea casi independiente de la temperatura, de modo que no es de temer una formación de producto sólido en las disoluciones debida a fluctuaciones de temperatura (véase la figura 1).

45 En el caso de los iniciadores empleados según la invención se trata, a modo de ejemplo, de fenotiazina no substituida, así como de 5-óxido de fenotiazina no substituido, o de hidrohalegenuro de estos compuestos. La posición 5 en el sistema de fenotiazina es la posición del átomo de azufre de anillo. Estos compuestos se denominan compuestos de fenotiazina en esta descripción.

Además de la fenotiazina no substituida, su 5-óxido o su hidrohalegenuro, también se pueden emplear derivados substituidos de estos compuestos. Cada posición en el anillo, en la que es posible una substitución, puede estar substituida, y pueden estar presentes uno o varios substituyentes.

50 Son substituyentes típicos grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos arilo, grupos aroilo, grupos carboxilo, grupos carboxilato, grupos amida de ácido carboxílico, átomos de halógeno, grupos hidroxilo, grupos nitro, o una combinación de dos o más de estos grupos.

Compuestos de fenotiazina preferentes se seleccionan a partir del grupo de fenotiazina, de fenotiazinas alquilsustituidas, de fenotiazinas arilsustituidas, de fenotiazinas aroilsustituidas, de fenotiazinas carboxilsustituidas, de fenotiazinas sustituidas por halógeno, de fenotiazinas N-(dialquilaminoalquil)-sustituidas, de 5-óxido de fenotiazina, de 5-óxidos de fenotiazina alquilsustituidos, de 5-óxidos de fenotiazina arilsustituidos, de 5-óxidos de fenotiazina aroilsustituidos, de 5-óxidos de fenotiazina carboxilsustituidos, de 5-óxidos de fenotiazina sustituidos por halógeno, de 5-óxidos de fenotiazina N-(dialquilaminoalquil)-sustituidos, y de hidroccloruros de estos compuestos.

Compuestos de fenotiazina especialmente preferentes se seleccionan a partir del grupo constituido por fenotiazina, 3-fenilfenotiazina, N-fenilfenotiazina, 5-óxido de fenotiazina, N-benzoilfenotiazina, 7-benzoilfenotiazina, 3,7-difluorfenotiazina, N-etilfenotiazina, 2-acetil-fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina, 5-óxido de N-metilfenotiazina, N-acetilfenotiazina, N-(2-dietilaminoetil)-fenotiazina, N-(2-dimetilamino-propil)-fenotiazina, hidroccloruro de N-(2-dimetilaminopropilfenotiazina), N-octadecilfenotiazina y N-propilfenotiazina.

En el caso de los inhibidores empleados según la invención se puede tratar también de monoalquiléteres de hidroquinona. En este caso se trata en especial de monoéteres de hidroquinona con alcoholes alifáticos con uno a seis átomos de carbono. De modo especialmente preferente se emplea el monometiléter de hidroquinona.

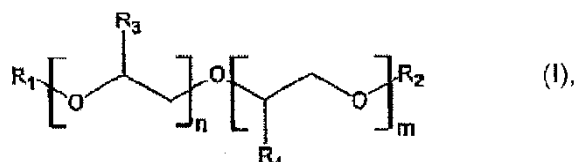
Además de los compuestos de fenotiazina y/o de los monoalquiléteres de hidroquinona, la disolución de inhibidor a añadir según la invención puede contener también otros inhibidores de polimerización. A modo de ejemplo, indiquense como tales hidroquinona, difenilamina, p-fenilandiaminas, compuestos que presentan radicales nitroxilo, compuestos que presentan un grupo nitroso, e hidroxilaminas. Se encuentran ejemplos de tales inhibidores en el documento WO 99/21893 A2.

En el caso de los disolventes empleados según la invención se trata generalmente de alquilenglicoles y/o de polialquilenglicoles derivados de alquilenglicoles, que están eterificados en posición terminal. En esta descripción, estos compuestos se denominan en resumen derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal.

Son ejemplos de alquilenglicoles etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol o hexametilenglicol. Son ejemplos de polialquilenglicoles polietilenglicol, polipropilenglicol o polibutilenglicol, o sus derivados mixtos, como polietilenglicol.

Son ejemplos de derivados de (poli)alquilenglicoles eterificados en posición terminal compuestos en los que los grupos hidroxilo terminales están eterificados completa o parcialmente con grupos alquilo.

disolventes empleados preferentemente según la invención son compuestos de la fórmula I



donde n y m, independientemente entre sí, representan 0-10, siendo $n + m \geq 1$, representando

R_1 , así como R_2 , independientemente entre sí, hidrógeno o C_1 a C_6 alquilo lineal o ramificado, siendo al menos uno de los restos R_1 y R_2 C_1 - C_6 alquilo lineal o ramificado, y representando

R_3 y R_4 , independientemente entre sí, hidrógeno o metilo.

Son ejemplos de glicoléteres de la fórmula general, empleables preferentemente según la invención, etilenglicolbutiléter [111-76-2], etilenglicolmonometiléter [109-86-4], etilenglicolmonoetiléter [110-80-5], etilenglicoldimetiléter [110-71-4], etilenglicoldietiléter [629-14-1], 1-metoxi-2-propanol [107-98-2], dietilenglicolmonoetiléter [111-90-0], dietilenglicoldimetiléter [111-96-6], dietilenglicoldietiléter [112-36-7], dietilenglicolmonobutiléter [112-34-5], dietilenglicoldibutiléter [112-73-3], dietilenglicolmonopropiléter [6881-94-3], dietilenglicolmonohexiléter [112-59-4], dipropilenglicolmonometiléter [34590-94-8], dipropilenglicolmonobutiléter [29911-28-2], dipropilenglicolmono-terc-butiléter [132739-31-2], dipropilenglicolmonopropiléter [29911-27-1], trietilenglicoldimetiléter [112-49-2], trietilenglicolmonoetiléter [112-50-5], tripropilenglicolmonobutiléter [55934-93-5], tripropilenglicolmonometiléter [25498-49-1] y/o tripropilenglicolmonopropiléter [96077-04-2].

Los glicoléteres pueden servir respectivamente como disolventes en forma pura, o se pueden emplear mezclas de glicoléteres.

Glicoléteres de la fórmula general (I) preferentes son dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicoldibutiléter, dipropilenglicolmono-terc-butiléter, trietilenglicolmonoetiléter y/o tripropilenglicolmonobutiléter.

5 Glicoléteres de la fórmula general (I) especialmente preferentes son dietilenglicolmonoetiléter y dietilenglicolmonobutiléter. Dietilenglicolmonoetiléter no requiere identificación y es miscible con agua. Dietilenglicolmonobutiléter es igualmente miscible con agua y se debe identificar solo debido a sus propiedades irritantes oculares.

El caracter ventajoso del procedimiento según la invención se puede representar de la siguiente manera:

- 10 • frente a la recomendación en Res. discl. 1989, 300, 245 (Eng.) de añadir una disolución acuosa de sal de Cu(II) para la terminación inmediata de una polimerización radicalaria no deseada de ácido acrílico, las disoluciones de inhibidor a base de derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal son generalmente miscibles con sistemas tanto acuosos, como también no acuosos, y por otra parte éstas también se pueden separar fácilmente de tales sistemas con posterioridad;
- 15 • para la terminación inmediata de una polimerización radicalaria no deseada del propio ácido acrílico, en Process Saf. Prog. (1993), 12(2), 111-4, se recomienda añadir una disolución de inhibidor a base de fenotiazina, aunque este estado de la técnica no contiene ninguna indicación sobre la adición de fenotiazina, que se encuentra disuelta en un disolvente constituido principalmente por derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal;
- 20 • en contrapartida a las N-alquilpirrolidonas descritas en el documento WO 99/21893 y en el documento DE 199 18 970 A1, los derivados de (poli)alquilenglicol eterificados no tienen un carácter ligeramente básico. Mientras que en el caso de adición de una disolución de inhibidor en N-alquilpirrolidonas a un monómero acrílico ácido (por ejemplo ácido acrílico) se produce un tono térmico, éste no es el caso en disoluciones de inhibidor en (poli)alquilenglicoles (véase la figura 2; en este caso, bajo condiciones adiabáticas respecto al ácido acrílico dispuesto se midió un 20 % en peso de una disolución de inhibidor al 15 % en N-alquilpirrolidona, o bien en dietilenglicolmonobutiléter, y se mide el tono térmico que se presenta). Este tono térmico no deseado, que
25 podría acelerar incluso una polimerización incipiente, se puede atribuir probablemente a una reacción ácido-base entre ácido acrílico y la N-alquilpirrolidona. En el caso de empleo de la disolución de inhibidor según la invención en los derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal no se observa tal tono térmico, lo que aumenta la seguridad de su aplicación frente al estado de la técnica.

30 Otras ventajas del tipo de procedimiento según la invención consisten en que los derivados de (poli)alquilenglicol presentan comportamiento inerte frente a la mayor parte de sustancias. Además, el punto de ebullición de muchos de los derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal se sitúa por encima del punto de ebullición de muchos monómeros, lo que facilita una separación posterior de los monómeros y posibilita un empleo ulterior del monómero. Para el caso de que el monómero sea acrilato de etilhexilo (punto de ebullición 215-219°C), se puede
35 emplear ventajosamente una disolución de inhibidor en dietilenglicolmonohexiléter según la invención (punto de ebullición 258°C) o dietilenglicoldibutiléter (punto de ebullición 252°C), ya que, una vez efectuada la detención de una polimerización, el monómero es regenerable mediante destilación como primera fracción. En el caso de empleo de una disolución de inhibidor según el estado de la técnica en N-metilpirrolidona (punto de ebullición 204°C), la regeneración de acrilato de etilhexilo es posible solo si se destila previamente la N-metilpirrolidona.

40 Además, el punto de ebullición elevado de (poli)alquilenglicoles impide la formación de mezclas de vapor/oxígeno explosivas, a modo de ejemplo en zonas climáticas cálidas. Por regla general, los (poli)alquilenglicoles presentan generalmente un punto de fusión inferior, lo que posibilita su aplicación también en entornos más fríos, a modo de ejemplo en países nórdicos. Adicionalmente es ventajoso el alto punto de inflamación de (poli)alquilenglicoles, así como su inofensividad toxicológica.

45 No obstante, para el procedimiento según la invención es ventajoso que la fenotiazina y/o el monoalquiléter de hidroquinona presenten una solubilidad elevada en (poli)alquilenglicoles a temperatura normal (25°C), que no se reduce significativamente tampoco en el caso de enfriamiento a -20°C.

Esto posibilita la aplicación según la invención de disoluciones con contenido elevado en fenotiazina y/o en monoalquiléteres de hidroquinona sin el riesgo de una modificación de la temperatura externa vaya acompañada inmediatamente de una precipitación parcial o completa de inhibidor de la disolución.

50 Además es ventajosa la baja viscosidad de la disolución de inhibidor, que permite también una dosificación sencilla a bajas temperaturas.

Una adición de inhibidores en substancia para la terminación inmediata de polimerizaciones a través de radicales es desfavorable en tanto que el bajo grado de separación de inhibidor, dado en substancia, no es adecuado para la terminación inmediata deseada.

5 Además de los derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal, la disolución de inhibidor a añadir según la invención puede contener también otros disolventes. Como tales entran en consideración aquellos que son miscibles con los derivados de (poli)alquilenglicol eterificados. Como tales disolventes citense acetato de butilo, metilisobutilcetona, tolueno, xileno, clorobenceno u o-diclorobenceno.

10 El disolvente de la disolución de inhibidor a añadir según la invención está constituido preferentemente, en al menos un 75 % de su peso, de modo especialmente preferente en al menos un 85 % de su peso, y de modo muy especialmente preferente en al menos un 95 % de su peso, por derivados de (poli)alquilenglicol eterificados en posición terminal. Según la invención, el disolvente de la disolución de inhibidor está constituido convenientemente por tales derivados de (poli)alquilenglicol.

15 Por regla general, el contenido en inhibidor en las disoluciones de inhibidor a añadir según la invención, referido a la disolución, asciende al menos a un 5 % en peso, preferentemente al menos un 15 % en peso. Además del compuesto de fenotiazina y/o del monoalquiléter de hidroquinona, de modo especialmente ventajoso no está contenido ningún inhibidor de polimerización en la disolución de inhibidor a añadir según la invención.

Según la invención es preferente ventajosamente una disolución de fenotiazina en (poli)alquilenglicol, cuyo contenido en fenotiazina asciende convenientemente, referido a la disolución, al menos a un 5 % en peso, preferentemente al menos un 15 % en peso.

20 El procedimiento según la invención es apropiado para la terminación inmediata de cualquier tipo de polimerización radicalaria, en especial aquellas polimerizaciones radicalarias no deseadas y/o incontroladas, que se citaron al inicio de este documento.

25 Entre éstas cuentan sobre todo las polimerizaciones radicalarias no deseadas de aquellas substancias que están constituidas por monómeros (met)acrílicos en al menos un 95 % en peso, o en al menos un 98 % en peso, o en al menos un 99 % en peso, o en un 100 % en peso. En este caso, como monómeros (met)acrílicos entran en consideración ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico y alcoholes mono- o polivalentes. Esto se aplica en especial si los alcanoles mono- o polivalentes presentan uno o a veinte átomos de carbono, o uno a doce átomos de carbono o uno a ocho átomos de carbono.

30 Representantes ejemplares de tales ésteres son, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de iso-butilo, acrilato de terc-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de n-butilo y metacrilato de terc-butilo.

35 De modo conveniente desde el punto de vista técnico de aplicación, la introducción de la disolución de inhibidor a añadir se puede efectuar a través de una tobera de pulverización para obtener una distribución homogénea lo más rápida posible en el sistema en polimerización radicalaria. Naturalmente, la homogeneización citada anteriormente se puede favorecer también mediante trasiego y/o agitación. Sin embargo, tales medidas auxiliares mecánicas ocasionan también el peligro de una aceleración de la polimerización, ya que a éstas está vinculada simultáneamente una entrada de energía en el sistema en polimerización radicalaria. La disolución de inhibidor a introducir está contenida convenientemente en un depósito de reserva apropiado.

40 Si se aplica el procedimiento según la invención para la terminación inmediata de la polimerización a través de radicales de monómeros (met)acrílicos en polimerización en substancia, la cantidad de inhibidor añadida en total, preferentemente de fenotiazina, referida a los monómeros (met)acrílicos, debía ascender aproximadamente a un 0,01 hasta un 3 % en peso. Por regla general es suficiente una cantidad de inhibidor añadida de un 0,01 a un 0,05, frecuentemente un 0,025 % en peso.

45 La eficacia de las disoluciones de (poli)alquilenglicol se puede verificar del mismo modo como se describe en los ejemplos del documento WO 99/21893 A2.

Los siguientes ejemplos y figuras explican la invención sin limitarla.

Muestran:

La figura 1 la solubilidad de fenotiazona en dietilenglicoléteres seleccionados a partir del grupo de (poli)alquilenglicoles.

5 La figura 2 el desarrollo de temperatura en el mezclado adiabático de ácido acrílico con un 20 % en peso de una disolución de fenotiazina al 15 % en N-metilpirrolidona (estado de la técnica, curva superior), o bien en dietilenglicolmonobutiléter (según la invención, curva inferior).

La figura 3 la dependencia de la temperatura de la viscosidad de disoluciones de fenotiazina en (poli)alquilenglicoles empleadas según la invención.

Ejemplos 1 a 4

10 Se disolvieron 15 g de fenotiazina en 85 g de glicoléter a temperatura ambiente o bajo ligero calentamiento. La viscosidad de estas disoluciones en dependencia de la temperatura se representa en la figura 3.

Ejemplo 1:

Ejemplo 1: dietilenglicolmonoetiléter

Ejemplo 2: dietilenglicolmonobutiléter

Ejemplo 3: dietilenglicoldimetiléter

15 Ejemplo 4: dietilenglicoldibutiléter

Las disoluciones resultantes no muestran ningún tipo de cristalización en el enfriamiento a -25°C , y la viscosidad aumenta a un máximo de 106 mPas según disolvente. La viscosidad se determinó con un MCR 101 de Anton Paar (sistema cono-placa). La velocidad de cizallamiento asciende a 10 sec^{-1} .

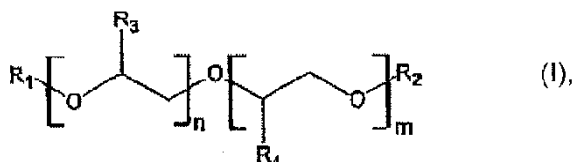
20 En la figura 3 se representa la viscosidad en mPas de las cuatro disoluciones según los ejemplos 1-4 como función de la temperatura a temperaturas entre -25°C y $+30^{\circ}\text{C}$. La curva caracterizada con 1 describe el desarrollo de temperatura de la viscosidad de la disolución según el ejemplo 1. Las curvas caracterizadas con 2, 3 y 4 describen el desarrollo de temperatura de la viscosidad de las disoluciones según los ejemplos 2, 3 y 4.

Ejemplo 5 (ensayos de mezcla de ácido acrílico con disolución de inhibidor según la invención, o bien con disolución de inhibidor según el estado de la técnica):

25 En un reactor de 100 ml (EASY-MAX de la firma Mettler-Toledo) con agitador magnético se dispusieron 50 g de ácido acrílico a temperatura ambiente, y bajo agitación ($\sim 200 \text{ rpm}$) se temperó a la temperatura teórica de la disolución de inhibidor, y después se dosificaron bajo condiciones adiabáticas 10 g de disolución de inhibidor al 15 % en cuatro segundos ($\sim 150 \text{ ml/min}$) con la unidad de dosificación bajo la superficie en el reactor, y se agitó de modo subsiguiente aproximadamente 10 minutos. La figura 2 muestra el desarrollo de la temperatura interna en el caso de
30 empleo de la disolución de inhibidor según la invención (en dietilenglicolmonobutiléter) en comparación con la disolución de inhibidor según el estado de la técnica (en N-metilpirrolidona). En el caso de la disolución de inhibidor según el estado de la técnica es identificable un carácter exotérmico, en el caso de empleo de la disolución según la invención no lo es.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias mediante adición de un compuesto de fenotiazina y/o de una disolución de inhibidor que contiene monoalquiléter de hidroquinona al sistema en polimerización radicalaria, caracterizado por que el disolvente de la disolución de inhibidor contiene al menos un 50 % de su peso de derivados de alquilenglicol y/o polialquilenglicol eterificados en posición terminal.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el compuesto de fenotiazina se selecciona a partir del grupo constituido por fenotiazina, 3-fenilfenotiazina, N-fenilfenotiazina, 5-óxido de fenotiazina, N-benzoilfenotiazina, 7-benzoilfenotiazina, 3,7-difluorfenotiazina, N-etilfenotiazina, 2-acetil-fenotiazina, 3,7-dioctilfenotiazina, 5-óxido de N-metilfenotiazina, N-acetilfenotiazina, N-(2-dietilaminoetil)-fenotiazina, N-(2-dimetilamino-propil)-fenotiazina, hidrocloreto de N-(2-dimetilaminopropilfenotiazina), N-octadecilfenotiazina y N-propilfenotiazina.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el monoalquiléter de hidroquinona es un monoéter de hidroquinona con alcoholes alifáticos con uno a seis átomos de carbono, de modo especialmente preferente el monometiléter de hidroquinona.
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que los derivados de alquilenglicol y/o polialquilenglicol eterificados en posición terminal son compuestos de la fórmula I



donde n y m, independientemente entre sí, representan 0-10, siendo $n + m \geq 1$, representando

R₁, así como R₂, independientemente entre sí, hidrógeno o C₁ a C₆ alquilo lineal o ramificado, siendo al menos uno de los restos R₁ y R₂ C₁-C₆ alquilo lineal o ramificado, y representando

R₃ y R₄, independientemente entre sí, hidrógeno o metilo.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado por que los compuestos de la fórmula I se seleccionan a partir del grupo etilenglicolbutiléter, etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, etilenglicoldimetiléter, etilenglicoldietiléter, 1-metoxi-2-propanol, dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicoldimetiléter, dietilenglicoldietiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicoldibutiléter, dietilenglicolmonopropiléter, dietilenglicolmonohexiléter, dipropilenglicolmonometiléter, dipropilenglicolmonobutiléter, dipropilenglicolmono-terc-butiléter, dipropilenglicolmonopropiléter, trietilenglicoldimetiléter, trietilenglicolmonoetiléter, tripropilenglicolmonobutiléter, tripropilenglicolmonometiléter y/o tripropilenglicolmonopropiléter.
- 6.- Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por que los compuestos de la fórmula I se seleccionan a partir del grupo dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicoldibutiléter, dipropilenglicolmono-terc-butiléter, trietilenglicolmonoetiléter y/o tripropilenglicolmonobutiléter, en especial a partir del grupo de dietilenglicolmonoetiléter y/o dietilenglicolmonobutiléter.
- 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el contenido en inhibidor de la disolución de inhibidor, referido al peso de la disolución de inhibidor, asciende al menos a un 5 % en peso.
- 8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que, en el caso del sistema en polimerización radicalaria, se trata de monómeros (met)acrílicos en polimerización en sustancia radicalaria.
- 9.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que el monómero (met)acrílico es ácido (met)acrílico y/o (met)acrilato.
- 10.- Disolución de inhibidor que contiene, referido a la disolución, al menos un 15 % en peso de un compuesto de fenotiazina y/o de un monoalquiléter de hidroquinona y un disolvente, conteniendo el disolvente de la disolución de inhibidor al menos un 50 % de su peso en derivado de polialquilenglicol eterificado en posición terminal, que se selecciona a partir del grupo dietilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonobutiléter, dietilenglicoldibutiléter, dipropilenglicolmono-terc-butiléter, trietilenglicolmonoetiléter y/o tripropilenglicolmonobutiléter.

11.- Disolución de inhibidor según la reivindicación 10, que contiene fenotiazina y dietilenglicolmonoetiléter y/o dietilenglicolmonobutiléter.

12.- Disolución de inhibidor según una de las reivindicaciones 10 u 11, caracterizado por que en el mezclado de la disolución de inhibidor con monómeros acrílicos no se produce una entalpía de mezcla marcada.

5 13.- Empleo de la disolución de inhibidor que contiene un compuesto de fenotiazina y/o un monoalquiléter de hidroquinona, siendo el disolvente de la disolución de inhibidor, al menos un 50 % de su peso, un derivado de alquilenglicol y/o polialquilenglicol eterificado en posición terminal, para la terminación inmediata de polimerizaciones radicalarias.

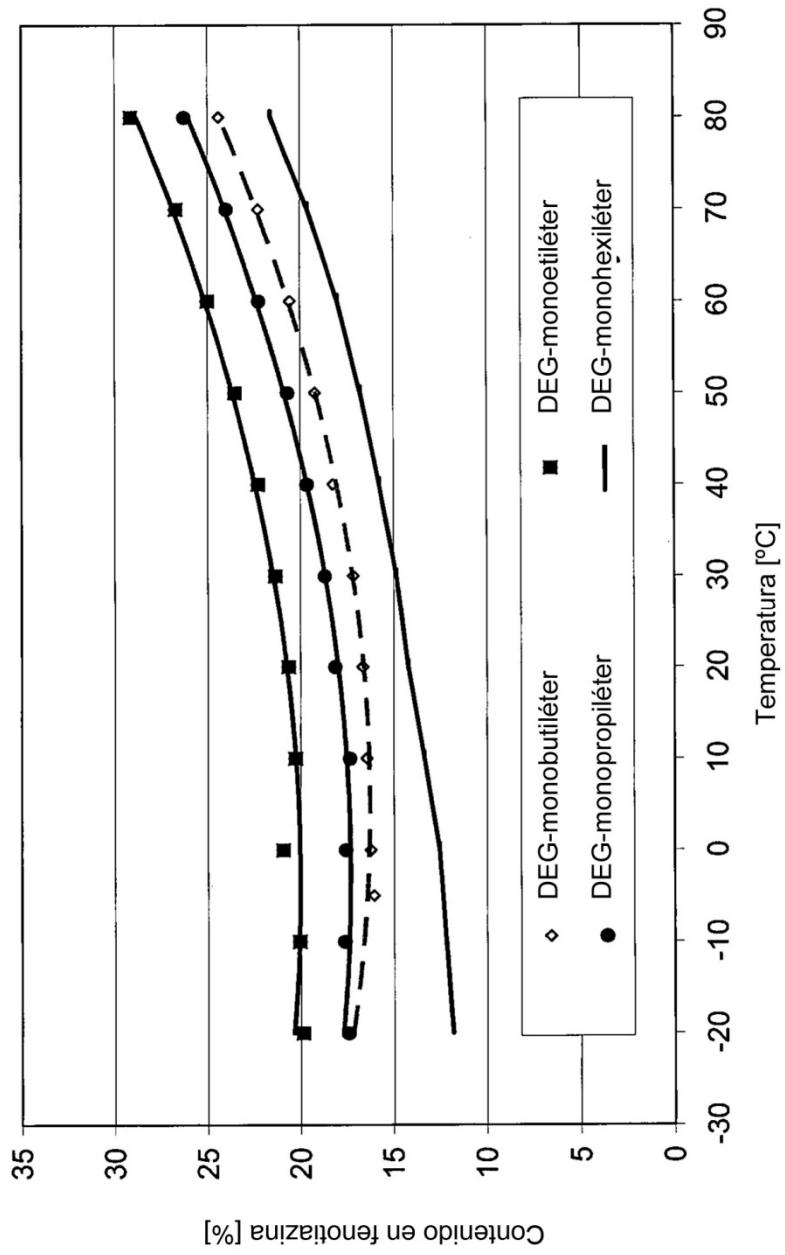


Figura 1

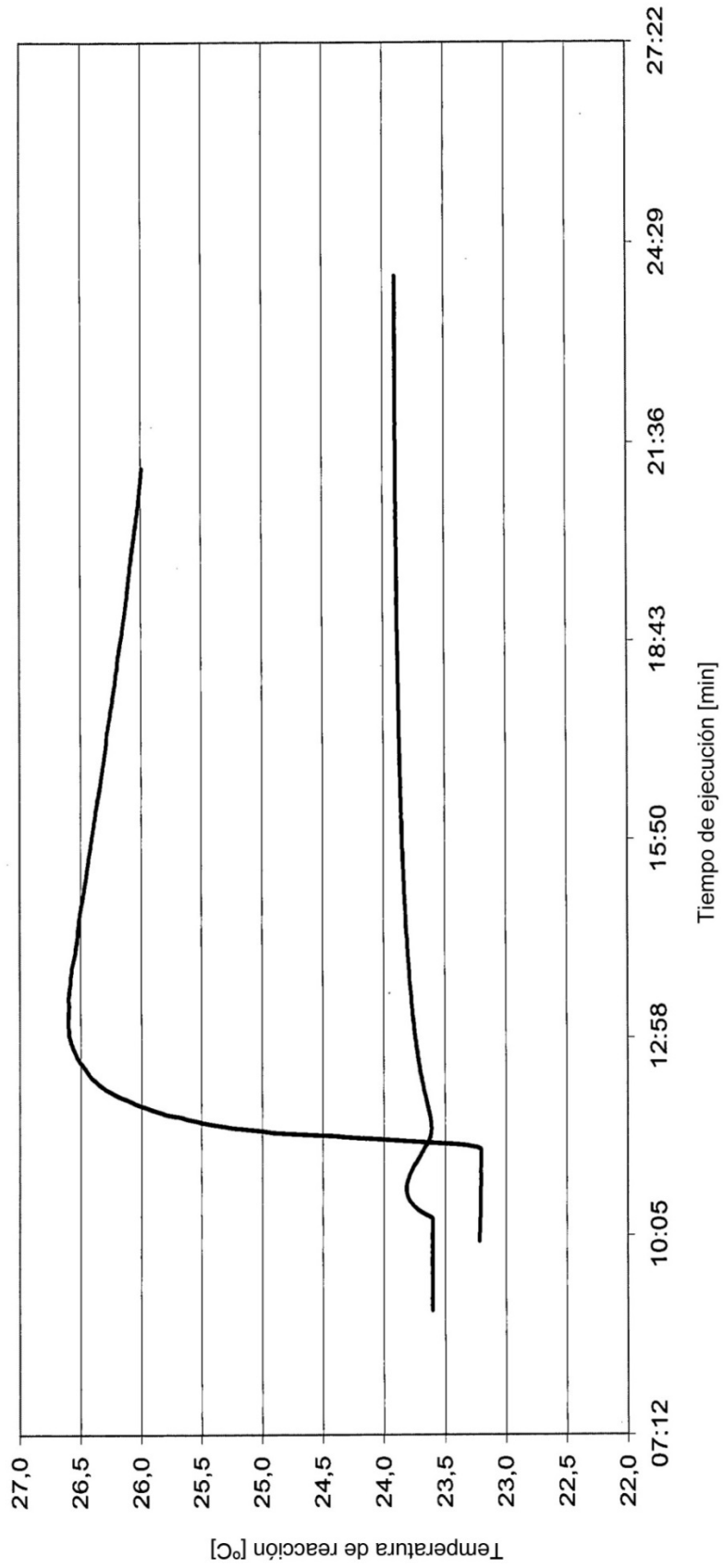


Figura 2

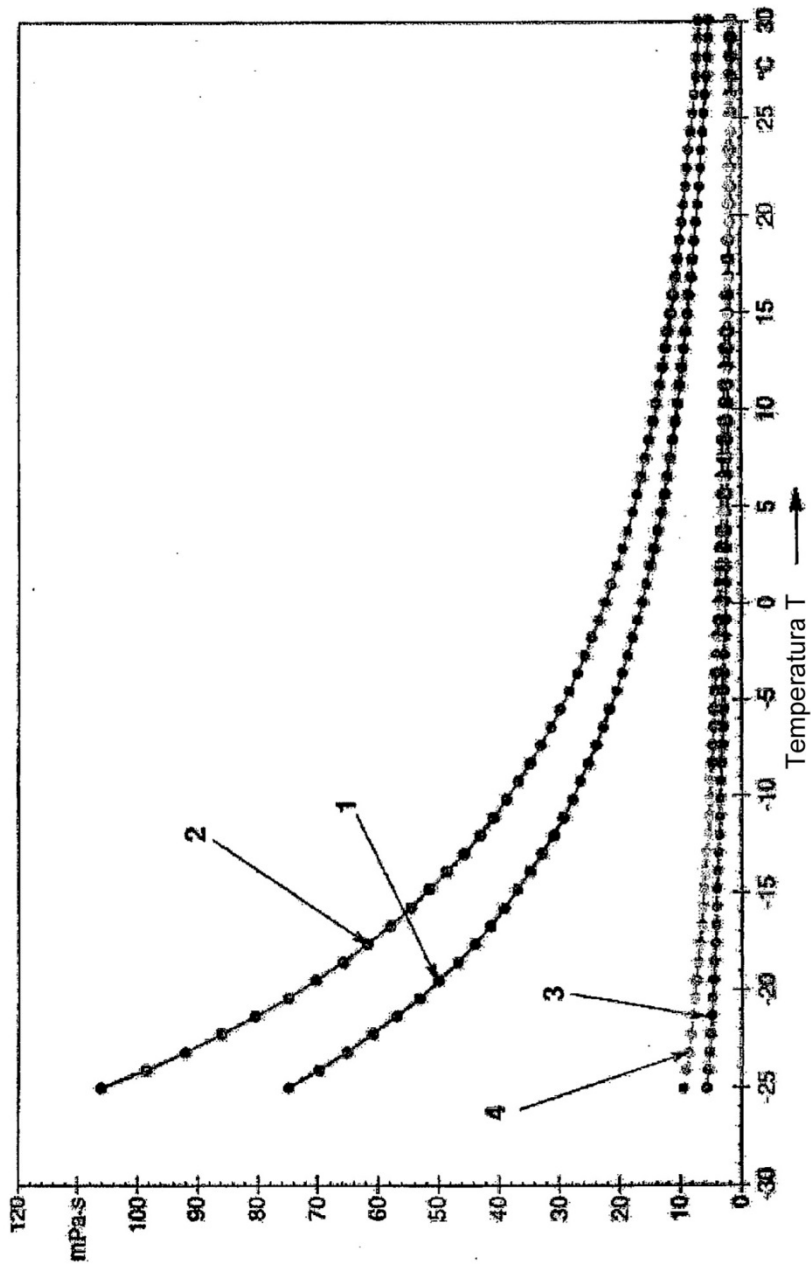


Figura 3