

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 627 022**

51 Int. Cl.:

C07C 49/603 (2006.01)

C07C 251/20 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 251/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2012 PCT/US2012/041883**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.12.2012 WO12173925**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2012 E 12800052 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2726451**

54 Título: **Combinación sinérgica para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo**

30 Prioridad:

13.06.2011 US 201113158979

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2017

73 Titular/es:

**NALCO COMPANY (100.0%)
1601 West Diehl Road
Naperville, IL 60563-1198, US**

72 Inventor/es:

MASERE, JONATHAN

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 627 022 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

Combinación sinérgica para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo

Antecedentes de la invención

5 Esta invención se refiere a composiciones de materia que contienen metiluros de quinona y quinona-diimidias, y a métodos de usar los mismos para inhibir la polimerización no deseada. Tal como se describe en la patente estadounidense n.º 7.651.635 los metiluros de quinona se usan para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo. Debido a su alta reactividad, pueden polimerizarse muchos de estos monómeros de manera indeseable en diversas fases de su fabricación, procesamiento, manejo, almacenamiento y uso. Las reacciones de polimerización indeseables dan como resultado una pérdida en la eficiencia de producción porque consumen monómero valioso y porque requieren etapas de purificación adicionales para eliminar los polímeros no deseados del equipo de proceso y del producto de monómero. Durante el proceso de purificación, las reacciones de polimerización no deseadas son particularmente problemáticas para los monómeros aromáticos de vinilo puesto que forman polímero no deseado. El proceso de purificación se realiza a elevadas temperaturas. Incluso en ausencia de contaminantes que promueven la polimerización, los monómeros de vinilo, particularmente los monómeros aromáticos de vinilo como el estireno experimentan polimerización autoiniciada a altas temperaturas. El poliestireno resultante es lineal, soluble en el monómero de estireno y, por tanto, puede contaminar el producto de monómero. Es imperativo evitar la polimerización no deseada.

Para evitar las reacciones de polimerización no deseadas, se han desarrollado dos categorías de compuestos, a saber: inhibidores y retardadores. Los inhibidores previenen de manera eficaz que se produzcan reacciones de polimerización siempre que se añadan continuamente a la corriente de proceso. Sin embargo, los inhibidores se consumen rápidamente a no ser que se repongan continuamente. En casos de parada de emergencia cuando, por motivos mecánicos u otros motivos operativos, no puede añadirse más inhibidor, el inhibidor añadido previamente se consumirá muy rápidamente. Tras el consumo completo del inhibidor, las reacciones de polimerización no deseadas se producirán después de eso de manera incesante. Por otro lado, los retardadores ralentizan la velocidad de las reacciones de polimerización aunque no son tan eficaces como inhibidores. Mientras que los inhibidores se consumen rápidamente, los retardadores sin embargo no se consumen tan rápidamente pero mantienen de manera eficaz el contenido en polímero bajo, por tanto son más fiables en casos de condiciones de parada de emergencia en las que no es posible la reposición del inhibidor.

Para evitar reacciones de polimerización no deseadas, solo se utilizaron inicialmente retardadores tales como compuestos de azufre y dinitrofenol (DNP) (incluyendo 2,6-dinitrofenol, 2,4-dinitrocresol, y 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (DNBP)).

Los retardadores de DNP y azufre sin embargo liberan emisiones de NO_x y SO_x, respectivamente. Además, los retardadores a base de DNP son altamente tóxicos, de modo que existe una necesidad significativa de sustituirlos por compuestos no tóxicos. Una clase de compuestos que se espera que funcionen como retardadores sustitutos más seguros del DNP está basada en arquitecturas de metiluro de quinona. Los metiluros de quinona ralentizan la velocidad de formación de polímero en condiciones estáticas y no necesitan realimentarse frecuentemente a la corriente de proceso. Los ejemplos de compuestos de metiluro de quinona se encuentran en la patente estadounidense número 4,003,800. Como consecuencia de los sustituyentes alquilo en la posición 7 de metiluro de quinona, estos compuestos, sin embargo, no son lo suficientemente estables para un uso sostenido en ambientes industriales. Otras aplicaciones de metiluros de quinona más estables se encuentran en las patentes estadounidenses números 5.583.247, y 7.045.647.

Tal como se enseña en las patentes estadounidenses n.ºs 5.750.765, 5.670.692, 6.926.820 y 7.651.635, los metiluros de quinona estables han mostrado ser eficaces y son alternativas no tóxicas verdes para su uso en la prevención de la polimerización prematura de estireno y otros monómeros aromáticos de vinilo. Por tanto, existe una clara utilidad y novedad en métodos eficaces de inhibir polimerizaciones no deseadas con composiciones que comprenden metiluros de quinona.

Se usaron posteriormente dos clases de inhibidores, siendo estos: dialquilhidroxilaminas (incluyendo hidroxipropilhidroxilamina (HPHA)) y radicales libres de nitróxido estables. Se han usado otros inhibidores desde entonces. Los ejemplos son N,N'-dialquilfenilendiaminas, N,N'-diarilfenilendiaminas N-aryl-N'-alquilfenilendiaminas. Los compuestos de quinona-diimida son también otra clase de inhibidores. La patente estadounidense n.º 4.774.374, la patente estadounidense n.º 5.562.863, la patente estadounidense n.º 6.184.276, la patente estadounidense n.º 6.447.649 y la patente estadounidense n.º 6.592.722 enseñan el uso de las quinona-diimidias.

Para garantizar seguridad en caso de un mal funcionamiento de la planta, no deben usarse normalmente los inhibidores solos sino que se combinan a menudo con retardadores. La patente estadounidense n.º 6.376.728 da a conocer compuestos de diimida en un método para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo. Pueden añadirse los metiluros de quinona a este inhibidor con el fin de obtener una mezcla inhibidora.

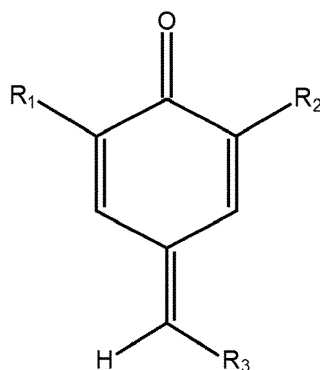
La técnica descrita en esta sección no pretende constituir una admisión de que cualquier patente, publicación u otra información a la que se hace referencia en el presente documento sea "técnica anterior" con respecto a esta

invención, a no ser que se designe específicamente como tal.

Breve resumen de la invención

Al menos una realización de la invención se refiere a un método para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo en un líquido que comprende añadir a dichos monómeros una composición que comprende compuesto A y compuesto B en el que:

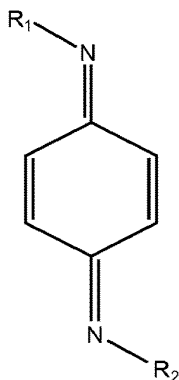
El compuesto A es un compuesto de metiluro de quinona con la fórmula:



en la que R_1 y R_2 son independientemente H, alquilo C_4 a C_{18} ; cicloalquilo C_5 a C_{12} ; fenilalquilo C_7 a C_{15} , y cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, R_1 y R_2 son terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α -metilbencilo o α,α -dimetilbencilo; siendo terc-butilo, terc-amilo o terc-octilo los más preferidos, y, R_3 es preferiblemente arilo, o arilo sustituido con alquilo C_1 a C_6 , alcoxilo, nitro, amino y carboxilo, y R_3 es también preferiblemente nitrilo, metoxi, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilo, un grupo acetilénico o acetileno sustituido con fenilo preferiblemente sustituido con alquilo C_1 a C_6 , alcoxilo, nitro, amino y carboxilo;

Al menos una realización de la invención se refiere a una composición que comprende compuesto A y compuesto B en la que:

El compuesto B es un compuesto de quinona-diimida de la fórmula:

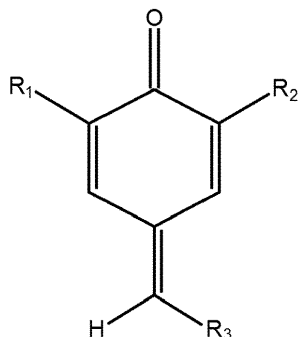


en la que los sustituyentes R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son grupos alquilo, arilo, alcarilo, aralquilo y cualquier combinación de los mismos, en los que la razón en peso del compuesto A con respecto al compuesto B es de 9:1 a 1:9 y el compuesto A puede ser un metiluro de quinona estable. Los ejemplos adecuados de metiluro de quinona son metiluro de 7-ciano-quinona (2-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dieniliden)acetonitrilo, un metiluro de quinona sustituida en 7 también denominado metiluro de 2,6-di-terc-butil-7-ciano-quinona), 4-benciliden-2,6-di-terc-butil-ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-fenil-quinona, 2,6-di-terc-butil-4-(metoximetil)en)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-metoxi-quinona y 2,6-di-terc-butil-4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benciliden)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-quinona.

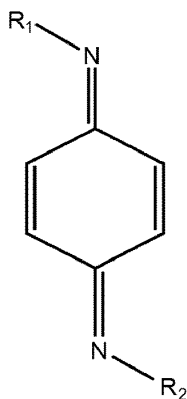
El compuesto B puede ser una quinona-diimida. La quinona-diimida puede ser compuesto de benzoquinona-diimida N,N' -(ciclohexa-2,5-dien-1,4-diiliden)dibutan-1-amina, compuesto de benzoquinona-diimida (E)- N -((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina y cualquier combinación de los mismos. El monómero puede ser un monómero vinílico. La cantidad de dicha composición añadida al monómero puede variar desde 1 hasta 10.000 partes por millón de dicho monómero. La proporción en peso del compuesto A con respecto al compuesto B puede ser de entre 9:1 y de 1:9 a 1:1 y/o de 4:6 a 6:4. La polimerización puede estar sustancialmente inhibida. La polimerización puede estar inhibida dentro de un entorno anaerobio. La inhibición puede ser más eficaz que la

combinación lineal de la eficacia de un inhibidor que consiste esencialmente en compuesto B más la eficacia de un inhibidor que consiste esencialmente en compuesto A.

El compuesto A puede ser un metiluro de quinona con la fórmula;



- 5 en la que R_1 y R_2 son independientemente H, alquilo C_4 a C_{18} ; cicloalquilo C_5 a C_{12} o fenilalquilo C_7 a C_{15} . Preferiblemente, R_1 y R_2 son terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α -metilbencilo o α,α -dimetilbencilo; siendo terc-butilo, terc-amilo o terc-octilo los más preferidos, y, R_3 es también preferiblemente nitrilo, arilo, metoxi, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilo, un grupo acetilénico o acetileno sustituido con fenilo preferiblemente sustituido con alquilo C_1 a C_6 , alcoxilo, nitro, amino y carboxilo, y (B) un compuesto de quinona-diimida de la fórmula



- 10 en la que los sustituyentes R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son grupos alquilo, arilo, alcarilo, o aralquilo en los que la razón en peso del compuesto A con respecto al compuesto B es de 9:1 a 1:9.

- 15 Los compuestos de metiluro de quinona pueden ser (2-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dieniliden)acetonitrilo (también denominado metiluro de 7-ciano-quinona), 2,6-di-terc-butil-4-(metoximetilen)ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-metoxi-quinona), 2,6-di-terc-butil-4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenciliden)ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-quinona) y 4-benciliden-2,6-di-terc-butil-ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-fenil-quinona).

- 20 El compuesto de quinona-diimida puede ser N,N'-(ciclohexa-2,5-dien-1,4-diiliden)dibutan-1-amina, (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina. La razón en peso del compuesto A y el compuesto B puede ser de entre 9:1 y 1:9 o de entre 4:6 y 6:4. Puede haber sinergia entre el compuesto A y el compuesto B como inhibidor de la polimerización de monómeros de vinilo.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra una gráfica que demuestra el efecto de inhibición sinérgica de la invención.

Descripción detallada de la invención

- 25 Para fines de esta solicitud la definición de estos términos es como sigue:

“Alcoxi” significa un grupo alquilo, tal como se define en el presente documento, unido al resto molecular original mediante un átomo de oxígeno. Los grupos alcoxilo representativos incluyen metoxi, etoxi, propoxi, butoxi y similares.

- 30 “Alquil” significa un grupo monovalente derivado de un hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada mediante la eliminación de un único átomo de hidrógeno. Los grupos alquilo representativos incluyen metilo, etilo, n- e iso-propilo, n-, sec-, iso y terc-butilo, n-octilo y similares.

“Combinación” significa el uso combinado de dos o más compuestos para producir una composición que inhibe la polimerización indeseable.

“Cantidad inhibitoria eficaz” significa esa cantidad de composición de inhibidor que es eficaz en inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo.

5 “Tiempo de inducción” significa el periodo de tiempo en el que en un sistema cerrado ideal, una composición de materia evita por completo la formación de un polímero particular durante una reacción dada.

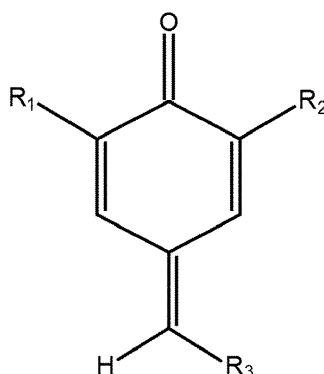
10 “Inhibidor” significa una composición de materia que inhibe la formación del polímero particular durante un tiempo de inducción pero después de que haya transcurrido el tiempo de inducción, se produce la formación del polímero particular a sustancialmente la misma velocidad que la que se formaría en ausencia de la composición de materia.

“Retardador” significa una composición de materia que no tiene un tiempo de inducción sino que una vez añadida a la reacción dada, la composición de materia reduce la velocidad a la que se produce la formación del polímero particular en relación con la velocidad a la que se habría formado en ausencia de la composición de materia.

15 En caso de que las definiciones anteriores o una descripción declarada en otra parte en esta solicitud sea inconsistente con un significado (explícito o implícito) que se use comúnmente, en un diccionario o declarado en una fuente incorporada por referencia en esta solicitud, se entiende en particular que los términos de reivindicación y solicitud deben interpretarse según la definición o descripción en esta solicitud y no según la definición común, la definición de diccionario o la definición que se incorporó por referencia. A la luz de lo anterior, en caso de que un término pueda entenderse solo si se interpreta por un diccionario, si el término se define según la Kirk-Othmer
20 Encyclopedia of Chemical Technology, 5ª edición, (2005), (Publicada por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición debe controlar cómo ha de definirse el término en las reivindicaciones.

En al menos una realización, la invención se refiere a composiciones que comprenden un derivado de metiluro de quinona y una quinona-diimida. Estas composiciones inhiben la polimerización no deseada de monómeros de vinilo.

Los derivados de metiluro de quinona de la presente invención tienen comúnmente la estructura química:

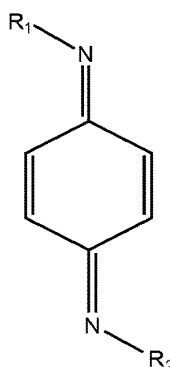


25 en la que R₁ y R₂ son independientemente H, alquilo C₄ a C₁₈; cicloalquilo C₅ a C₁₂; o fenilalquilo C₇ a C₁₅. Preferiblemente, R₁ y R₂ son terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α-metilbencilo o α,α-dimetilbencilo; siendo terc-butilo, terc-amilo o terc-octilo los más preferidos.

30 R₃ es preferiblemente arilo, o arilo sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxilo, nitro, amino, carboxilo, o nitrilo, o grupo acetilénico, o acetileno sustituido con un grupo fenilo o fenilo sustituido, o acetileno sustituido con grupo alquilo C₁ a C₆, alcoxilo, nitro, amino, carboxilo.

35 Preferiblemente, el derivado de metiluro de quinona es 2-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dieniliden)acetonitrilo (un metiluro de quinona sustituida en 7 también denominado metiluro de 2,6-di-terc-butil-7-ciano-quinona o metiluro de 7-ciano-quinona), 4-benciliden-2,6-di-terc-butil-ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-fenil-quinona, 2,6-di-terc-butil-4-(metoximetileno)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-metoxi-quinona y 2,6-di-terc-butil-4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenciliden)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-quinona.

El compuesto de quinona-diimida de la presente invención comprende un compuesto de benzoquinona-diimida que tiene normalmente la fórmula general:



en la que los sustituyentes R_1 y R_2 son iguales o diferentes y son grupos alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo. El compuesto de benzoquinona-diimida preferible se selecciona del grupo que consiste en N,N'-dialquil-p-benzoquinona-diimidas y N-fenil-N'-alquil-p-benzoquinona-diimidas. El compuesto de benzoquinona-diimida puede seleccionarse también del grupo que consiste en N,N'-di-sec-butil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-metil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-etil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-propil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-n-butil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-iso-butil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-sec-butil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-terc-butil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-n-pentil-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-(1-metilhexil)-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-(1,3-dimetilhexil)-p-benzoquinona-diimida, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-benzoquinona-diimida, N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil)-p-benzoquinona-diimida y N-fenil-N'-(1,4-dimetilbutil)-p-benzoquinona-diimida.

Los compuesto de benzoquinona-diimida preferidos comprenden N,N'-(ciclohexa-2,5-dien-1,4-diiliden)dibutan-1-amina y (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina.

En al menos una realización se inhibe la polimerización no deseada dentro de un entorno líquido diana mediante la adición de una composición que contiene metiluro de quinona a la disolución de monómero. La composición comprende al menos una forma de metiluro de quinona y al menos una forma de fenilendiamina oxidada a quinona-diimida. Antes de elaborar la composición, se oxidan inicialmente las fenilendiaminas a quinona-diimidas. Alternativamente, pueden usarse compuestos de quinona-diimida disponibles comercialmente. La quinona-diimida se combina entonces con un metiluro de quinona y en esta forma inhibe de manera eficaz la polimerización.

En al menos una realización, la combinación se produce de una manera similar a los métodos y procedimientos descritos en la patente estadounidense n.º 5.955.643 según los cuales se usa una combinación de un radical nitróxido estable y fenilendiamina no tóxica para inhibir la polimerización no deseable de estireno en condiciones anaerobias. Una diferencia significativa es el hecho de que en esta actual invención, en la combinación de quinona-diimida y metiluro de quinona, la fenilendiamina ya está oxidada a una quinona-diimida y la combinación se basa en una quinona-diimida en lugar de un nitróxido. En vez de oxidar la fenilendiamina a quinona-diimida *in situ*, la fenilendiamina se oxida antes de la inyección a la corriente de proceso. En al menos una realización, la combinación consiste en un metiluro de quinona y una quinona-diimida. La composición puede comprender otros materiales así como la combinación.

En el pasado se han tratado de conseguir diferentes combinaciones de inhibidores. Como ejemplo se ha combinado HTEMPO con otros inhibidores para abordar las deficiencias técnicas y económicas del uso de HTEMPO solo. Estas combinaciones, sin embargo, no dieron como resultado que la combinación tuviera una capacidad inhibidora global mayor que la suma lineal de sus constituyentes. Además se da a menudo el caso de que las combinaciones de inhibidor producen peores en vez de mejores resultados que los que proporcionan sus constituyentes solos. Por tanto resulta bastante inesperado que esta combinación de quinona-diimida-metiluro de quinona presente un efecto sinérgico tan fuerte presentando una actividad antipolimerizante más fuerte de lo que se esperaría de la combinación lineal de la eficacia de quinona-diimida con la eficacia de metiluro de quinona.

Aunque se han usado previamente quinona-diimidas para estabilizar polimerizaciones no deseadas, la eficacia de estos usos previos demuestra convincentemente que la eficacia de esta combinación es bastante inesperada. En la patente estadounidense n.º 4.774.374 coinyectando oxígeno, se oxida una fenilendiamina *in situ* a una quinona-diimida, que se usa para estabilizar un monómero aromático de vinilo frente a la polimerización. La fenilendiamina, sin embargo, es ineficaz en condiciones anaerobias mientras que la combinación de quinona-diimida-metiluro de quinona es eficaz en condiciones anaerobias o en otras situaciones deficientes en oxígeno. La patente estadounidense n.º 5.221.764 describe el uso combinado de un compuesto de cerio y un compuesto de fenilendiamina que genera una quinona-diimida *in situ* que inhibe de manera eficaz la polimerización de ácido acrílico a altas temperaturas.

En al menos una realización, la quinona-diimida no necesita generarse *in situ*. Las patentes estadounidenses n.ºs 6.184.276 y 6.376.728 enseñan el uso de quinona-diimida. En la patente estadounidense n.º 5.562.863, se usa una quinona-diimida en combinación con 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol. La patente estadounidense n.º 5.648.573 enseña

el uso combinado de una quinona-diimida y una hidroxilamina. Además, las patentes estadounidenses n.º 6.447.649 y 6.592.722 enseñan el uso combinado de una quinona-diimida y un radical nitróxido estable como inhibidores de la polimerización indeseable de monómeros de vinilo.

5 En al menos una realización, las composiciones de la presente invención inhiben de manera eficaz la polimerización indeseable de monómeros aromáticos de vinilo en condiciones de procesamiento. Estas condiciones de procesamiento incluyen pero no están restringidas a procesos de preparación, purificación, destilación y destilación a vacío. Como ejemplo típico, se procesa estireno a temperaturas de entre 95° y 125°C. Las composiciones de la presente invención son eficaces a la hora de inhibir la polimerización de estireno por encima de este intervalo de temperatura. Las composiciones son particularmente eficientes a la hora de inhibir la polimerización de monómeros de estireno.

10 En al menos una realización, la cantidad total de derivado de metiluro de quinona y compuesto de quinona-diimida usada en los métodos de la presente invención es esa cantidad que es suficiente para inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo. Las condiciones, tales como presencia de contaminantes en el sistema y la temperatura de proceso, del sistema bajo el que está procesándose el monómero aromático de vinilo determinarán la cantidad de la composición usada. Por consiguiente, se requieren cantidades mayores de la composición inhibidora a mayores temperaturas de procesamiento y monómeros con mayores concentraciones de contaminantes.

15 La cantidad preferida de derivado de metiluro de quinona y composición de quinona-diimida oscila entre 1 parte y 10.000 partes por 1 millón de partes de monómero. Más preferiblemente, esta cantidad oscilará entre 1 parte total y 1000 partes por millón de partes de monómero.

20 Combinando un compuesto de metiluro de quinona y un compuesto de quinona-diimida, es posible que la composición resultante produzca un tratamiento inhibitor de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo más eficaz que el que se obtiene mediante el uso de cualquier compuesto en sí cuando se mide a niveles de tratamiento comparables. La sinergia o actividad potenciada posterior entre los componentes permite la reducción de la concentración de cada uno de los componentes de tal modo que la cantidad total del inhibidor de polimerización requerida disminuye simultáneamente a la vez que se consigue un nivel proporcional de inhibición de polimerización.

25 Como tal, el porcentaje en moles del compuesto de metiluro de quinona con respecto al compuesto de quinona-diimida en la composición variará generalmente desde 1:99 hasta 99:1, con una razón en porcentaje en moles de desde 30:70 hasta 90:10 preferida. Más preferiblemente, la razón en porcentaje en moles es 50:50.

30 Sin limitarse en el alcance de la invención y en particular en la interpretación de las reivindicaciones, se cree que el metiluro de quinona proporciona flexibilidad en el uso y la quinona-diimida proporciona un alto nivel de eficacia que juntos dan como resultado una sinergia significativa.

Ejemplos

35 Lo anterior puede entenderse mejor con referencia a los siguientes ejemplos, que se presentan con fines de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención.

Ejemplo 1

40 Se preparó y se sometió a prueba la disolución no inhibida para determinar polímero no deseado como sigue: se preparó una disolución que contiene 5,25 g de estireno, 5 ml de n-octano y 6 ml de xileno en un envase de vidrio (Petrotest, Ref. 13-0533). Se añadió entonces tolueno a la disolución hasta una masa total de 20,882 g. Se equipó el envase con una tapa de vidrio (Petrotest, Ref. 13-0514), se colocó dentro de un recipiente de reacción cerrado conocido como bomba (Petrotest, Ref. 13-1141) y se cerró la tapa de la bomba. Se utilizó un suministro de nitrógeno de alta pureza, a 8 bares (conteniendo < 10 ppb de oxígeno) para purgar la bomba seis veces. Esto implicó el uso de una válvula de 3 vías (Swagelok, Ref. SS-43GXF4) que permitió que la bomba se llenara y vaciara parcialmente, permitiendo además que la tubería se purgara entre cada llenado. Se presurizó finalmente la bomba hasta 100 psi con nitrógeno. Se ajustó la bomba a PRUEBA durante 30 minutos, que determinaron si había alguna fuga en el sistema. Si el reactor pasaba esta prueba de fuga se colocaba en un baño de calor a 130°C durante 2 horas. Tras la retirada del baño de calor, se dejó enfriar la bomba hasta temperatura ambiente antes de despresurizarla y retirar el envase de vidrio. Se midió la cantidad de polímero producido. La concentración promedio de polímero no deseado en la prueba sin tratar (blanco) era de 19778 ppm con una desviación estándar de 4032 ppm.

50 Ejemplo 2

Se prepararon y se sometieron a prueba las disoluciones tratadas para determinar polímero no deseado según el procedimiento en el ejemplo 1. Puesto que todos los inhibidores tienen diferentes pesos moleculares, se usó concentración molar para esta investigación en vez de miligramos de inhibidor por 1 kilogramo de disolución (ppm).

55 Inicialmente se llevaron a cabo los experimentos con una concentración de inhibidor total de 0,145 mM, el equivalente a 25 ppm de HTEMPO. Antes de que se sometiera a prueba cualquier combinación, se sometieron a

prueba el metiluro de quinona y quinona-diimida separadamente a una concentración de 0,145 mM. Después, se investigó la realización de diferentes combinaciones. Los dos componentes estaban en concentraciones molares pero la concentración total se mantuvo constante a 0,145 mM. El porcentaje en moles de metiluro de quinona en relación con el porcentaje en moles de quinona-diimida oscilaba entre 0:100 y 100:0. Preferiblemente, el porcentaje en moles de metiluro de quinona en relación con el porcentaje en moles de quinona-diimida oscilaba entre 10:90 y 90:10; más preferiblemente entre 30:90 y 90:10; más preferiblemente 50:50.

Los resultados se encuentran en la tabla 1 a continuación en el presente documento, y también en la figura 1.

Metiluro de quinona (% en moles)	Quinona-diimida (% en moles)	Polímero (ppm)
0,0	0,0	19778
100	0	283
90	10	13,1
80	20	4,5
70	30	0,5
60	40	21,3
50	50	0,0
40	60	11,4
30	70	7,9
20	80	147
10	90	203
0	100	1045

Tal como se ilustra en la figura 1, se preparó una serie de muestras de combinaciones de inhibidor. Las combinaciones comprendían diversas proporciones de metiluros de quinona (en particular metiluro de 7-cianoquinona (QM-CN)) y (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina oxidada. Se comparó la eficacia de las diversas muestras en la inhibición de la polimerización de monómeros de vinilo con una representación lineal de la "separación" entre la eficacia QM-CN y (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina en sí. Los datos muestran que cuando la proporción de metiluro de quinona es de entre el 30% y el 90% de la combinación, el inhibidor es casi el 100% eficaz e incluso fuera de este intervalo, la combinación es aun así más eficaz que o bien quinona-diimida o bien metiluro de quinona solos. Por tanto el efecto sinérgico inesperado parece estar presente en todas las combinaciones de las dos.

Aunque esta invención puede realizarse en muchas formas diferentes, se muestran y describen en detalle en el presente documento realizaciones específicas preferidas de la invención. La presente divulgación es una ejemplificación de los antecedentes y principios de la invención y no pretende limitar la invención a las realizaciones particulares ilustradas. Todas las patentes, solicitudes de patente, artículos científicos y cualquier otro material de referencia mencionados en cualquier lugar en el presente documento, se incorporan por referencia en su totalidad. Además, la invención abarca cualquier posible combinación de algunas o todas las diversas realizaciones descritas explícitamente en el presente documento e incorporadas en el presente documento así como combinaciones que excluyen una, varias o todas menos una de las diversas realizaciones descritas explícitamente y/o incorporadas en el presente documento.

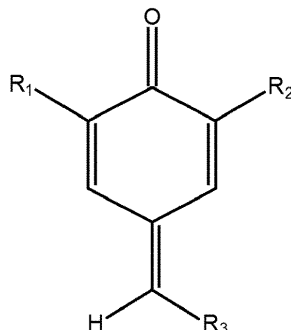
Se pretende que la divulgación anterior sea ilustrativa y no exhaustiva. Esta descripción sugerirá muchas variaciones y alternativas a un experto habitual en esta técnica. Se pretende que todas estas alternativas y variaciones queden incluidas dentro del alcance de las reivindicaciones en las que el término "que comprende" significa "que incluye pero no se limita a". Aquellos familiarizados con la técnica pueden reconocer otros equivalentes a las realizaciones específicas descritas en el presente documento cuyos equivalentes se pretende que estén también abarcados por las reivindicaciones.

Se entiende que todos los intervalos y parámetros dados a conocer en el presente documento abarcan cualquier y todos los subintervalos incluidos en los mismos, y todos los números entre los puntos de extremo. Por ejemplo, debería considerarse que un intervalo declarado de "1 a 10" incluye cualquier y todos los subintervalos entre (e inclusive a) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que empiezan con un valor mínimo de 1 o más, (por ejemplo de 1 a 6,1), y que terminan con un valor máximo de 10 o menos (por ejemplo de 2,3 a 9,4, de 3 a 8, de 4 a 7), y finalmente cada número 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, y 10 contenido dentro del intervalo.

Esto completa la descripción de las realizaciones preferidas y alternativas de la invención. Los expertos en la técnica pueden reconocer otros equivalentes a la realización específica descrita en el presente documento cuyos equivalentes se pretende que estén abarcados por las reivindicaciones adjuntas presente documento.

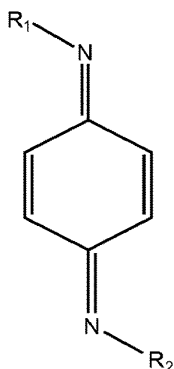
REIVINDICACIONES

1. Método para inhibir la polimerización de monómeros de vinilo en un líquido que comprende añadir a dichos monómeros una composición que comprende compuesto A y compuesto B, en el que: el compuesto A es un compuesto de metiluro de quinona con la fórmula:



en la que R₁ y R₂ se seleccionan cada uno independientemente de la lista que consiste en H, alquilo C₄ a C₁₈, cicloalquilo C₅ a C₁₂, fenilalquilo C₇ a C₁₅, y cualquier combinación de los mismos, teniendo una disposición que se selecciona de la lista que consiste en alquilo, terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α -metilbencilo, α,α -dimetilbencilo, y cualquier combinación de los mismos, y R₃ es arilo, o arilo sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxilo, nitro, amino y carboxilo, nitrilo, metoxi, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilo, un grupo acetilénico, o acetileno sustituido con fenilo, acetileno sustituido con fenilo sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxilo, nitro, amino, carboxilo y cualquier combinación de los mismos;

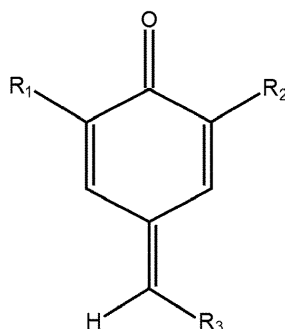
el compuesto B es un compuesto de quinona-diimida de la fórmula:



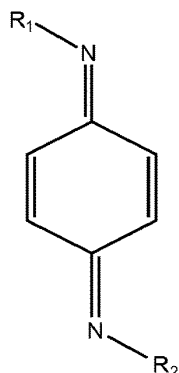
en la que R₁ y R₂ son iguales o diferentes y son grupos alquilo, arilo, alcarilo, o aralquilo en los que la razón en peso del compuesto A con respecto al compuesto B es de 9:1 a 1:9.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto A es preferiblemente un metiluro de quinona estable seleccionado de la lista que consiste en: metiluro de 7-ciano-quinona (2-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dieniliden)acetonitrilo, un metiluro de quinona sustituida en 7 también denominado metiluro de 2,6-di-terc-butil-7-ciano-quinona), 4-benciliden-2,6-di-terc-butil-ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-fenil-quinona, 2,6-di-terc-butil-4-(metoximetileno)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-metoxi-quinona, 2,6-di-terc-butil-4-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenciliden)ciclohexa-2,5-dienona también denominada metiluro de 7-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-quinona, y cualquier combinación de los mismos.
3. Método según la reivindicación 1, en el que el compuesto B es una quinona-diimida, preferiblemente en el que el compuesto B es el compuesto de benzoquinona-diimida N,N' (ciclohexa-2,5-dien-1,4-diiliden)dibutan-1-amina o en el que el compuesto B es el compuesto de benzoquinona-diimida (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina.
4. Método según la reivindicación 1, en el que el monómero es un monómero vinílico.
5. Método según la reivindicación 1, en el que la cantidad de dicha composición añadida al monómero varía de desde 1 hasta 10.000 partes por millón de dicho monómero.
6. Método según la reivindicación 1, en el que la proporción en peso del compuesto A con respecto al compuesto B es de entre 9:1 y 1:9 a 1:1.

7. Método según la reivindicación 1, en el que la proporción en peso del compuesto A con respecto a quinona-diimida oscila entre 4:6 y 6:4.
8. Método según la reivindicación 1, en el que la polimerización está sustancialmente inhibida o está inhibida dentro de un entorno anaerobio.
- 5 9. Método según la reivindicación 1, en el que la inhibición es más eficaz que la combinación lineal de la eficacia de un inhibidor que consiste esencialmente en quinona-diimida (compuesto B) con la eficacia de un inhibidor que consiste esencialmente en metiluro de quinona (compuesto A).
10. Composición en la que el compuesto A es un compuesto de metiluro de quinona con la fórmula;



- 10 en la que R₁ y R₂ son independientemente H, alquilo C₄ a C₁₈; cicloalquilo C₅ a C₁₂; o fenilalquilo C₇ a C₁₅, preferiblemente, R₁ y R₂ son terc-butilo, terc-amilo, terc-octilo, ciclohexilo, α-metilbencilo o α,α-dimetilbencilo; siendo terc-butilo, terc-amilo o terc-octilo los más preferidos, y, R₃ es también preferiblemente nitrilo, arilo, metoxi, 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenilo, un grupo acetilénico, o acetileno sustituido con fenilo preferiblemente sustituido con alquilo C₁ a C₆, alcoxilo, nitro, amino y carboxilo y (B) un compuesto de quinona-diimida de la fórmula
- 15



en la que los sustituyentes R₁ y R₂ son iguales o diferentes y son grupos alquilo, arilo, alcarilo, o aralquilo en los que la razón en peso del compuesto A con respecto al compuesto B es de 9:1 a 1:9.

11. Composición según la reivindicación 10, en la que los compuestos de metiluro de quinona son (2-(3,5-di-terc-butil-4-oxociclohexa-2,5-dieniliden)acetonitrilo (también denominado metiluro de 7-ciano-quinona), 2,6-di-terc-butil-4-(metoximetilen)ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-metoxi-quinona), 2,6-di-terc-butil-4(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenciliden)ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-(4-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-quinona) y 4-benciliden-2,6-di-terc-butil-ciclohexa-2,5-dienona (también denominada metiluro de 7-fenilo-quinona).
- 20
12. Composición según la reivindicación 10, en la que el compuesto de quinona-diimida es N,N'-(ciclohexa-2,5-dien-1,4-diiliden)dibutan-1-amina o en la que el compuesto de quinona-diimida es (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dieniliden)anilina.
- 25
13. Composición según la reivindicación 10, en la que la razón en peso del compuesto A y el compuesto B es de entre 9:1 y 1:9, preferiblemente en la que la razón en peso del compuesto A y el compuesto B es de 4:6 a 6:4.
- 30
14. Composición según la reivindicación 10, en la que hay sinergia entre el compuesto A y el compuesto B como inhibidor de la polimerización de monómeros de vinilo.

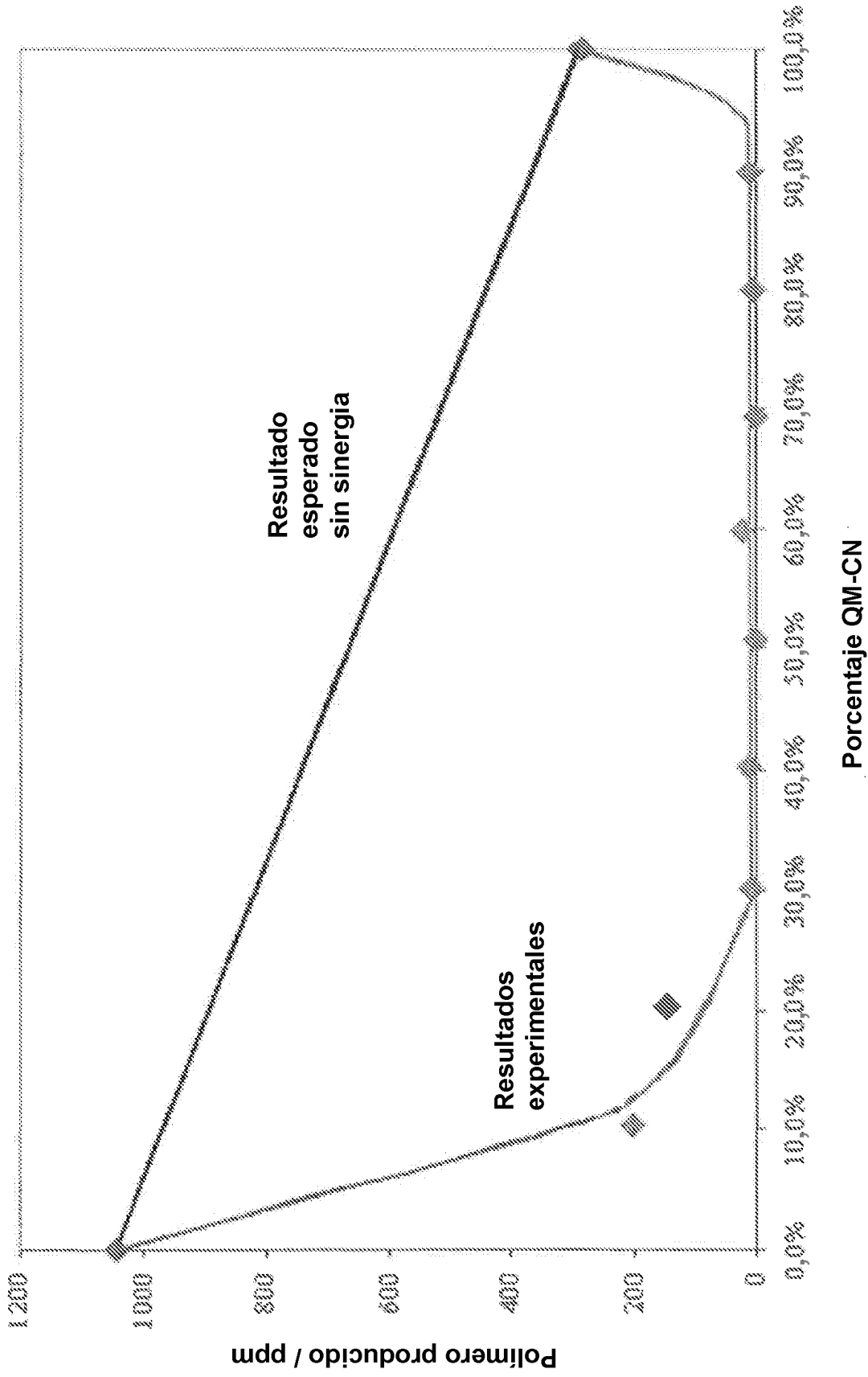


FIGURA 1