

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 665 976**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/17** (2006.01)  
**C08K 5/13** (2006.01)  
**C08F 2/40** (2006.01)  
**C08F 20/00** (2006.01)  
**C08F 6/02** (2006.01)  
**C07C 7/20** (2006.01)  
**C07C 253/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.02.2012 PCT/US2012/023453**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2012 WO12106410**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.02.2012 E 12741845 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.01.2018 EP 2670800**

54 Título: **Inhibidores de polimerización multicomponentes para monómeros etilénicamente insaturados**

30 Prioridad:

**03.02.2011 US 201113020487**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**30.04.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TONG, DAVID YUODONG**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 665 976 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

Inhibidores de polimerización multicomponentes para monómeros etilénicamente insaturados

**Antecedentes de la invención**

5 Esta invención se refiere a composiciones de materia y a métodos para usarlas para inhibir reacciones de polimerización no deseadas de monómeros etilénicamente insaturados. Se sabe que los inhibidores de polimerización son útiles para prevenir o reducir la polimerización indeseada de monómeros etilénicamente insaturados que se manipulan en diversas etapas de procedimientos químicos en su fabricación y uso. Particularmente, esta invención ilustra una composición de inhibidores y retardantes y su uso en la inhibición de polimerización no deseada en el manejo de monómeros etilénicamente insaturados.

10 Se han desarrollado dos categorías de compuestos para evitar reacciones de polimerización, inhibidores y retardantes retardantes no deseados. Los inhibidores evitan que ocurran reacciones de polimerización. Sin embargo, los inhibidores se consumen rápidamente. En casos de emergencia cuando por razones mecánicas o de otro tipo no se puede agregar más inhibidor, el inhibidor previamente agregado se consumirá rápidamente y las reacciones de polimerización no deseadas volverán rápidamente. Los retardantes ralentizan la velocidad de las reacciones de polimerización, pero no son tan eficaces como los inhibidores. Sin embargo, los retardantes generalmente no se consumen tan rápido, por lo que son más fiables en casos de emergencia.

15 Los monómeros etilénicamente insaturados son reactivos por naturaleza y tienden a polimerizarse a través de un mecanismo de polimerización radical. Las reacciones de polimerización no deseadas a menudo dan lugar a problemas o dificultades operativas durante la manipulación de los monómeros etilénicamente insaturados debido a que la formación del polímero puede dar como resultado el ensuciamiento y el apagado potencial del equipo de operación. Tal es el caso con la fabricación, el transporte y el almacenamiento de los monómeros. Es especialmente un problema operativo serio cuando la operación de destilación está implicada en la fabricación y recuperación de monómeros etilénicamente insaturados, en los que las temperaturas de funcionamiento elevadas aceleran las reacciones de polimerización de los monómeros. El acrilonitrilo se usa como un ejemplo que ilustra el manejo de monómeros etilénicamente insaturados, pero no se limita a, el procedimiento de fabricación descrito a continuación.

20 La fabricación de acrilonitrilo típicamente comprende tres etapas: la reacción, la recuperación, y las etapas de purificación. En la etapa de reacción, se alimentan propileno, oxígeno o aire y amoniaco a un reactor catalítico fluidizado. En el reactor, el propileno se somete a una reacción de amoxidación catalítica para formar acrilonitrilo por reacción con amoniaco y oxígeno a una temperatura elevada. El efluente del reactor que contiene acrilonitrilo resultante se enfría a continuación en una columna de enfriamiento rápido por medio acuoso. En la columna de enfriamiento, el amoniaco que no ha reaccionado se elimina como sulfato de amonio por neutralización con ácido sulfúrico. En la etapa de recuperación, la columna de enfriamiento rápido sobre el efluente que contiene acrilonitrilo experimenta un procedimiento de absorción de agua en una columna absorbente para capturar el acrilonitrilo y para eliminar los componentes volátiles en la corriente. Luego, el efluente avanza hacia una columna de recuperación en la que se recupera acrilonitrilo a través de la cabeza de la columna de recuperación como un destilado azeotrópico con cianuro de hidrógeno y agua. Este destilado de cabeza se pasa luego a la etapa de purificación.

30 En la etapa de purificación, hay tres tipos de equipos que se usan convencionalmente en esta secuencia. Primero, se usa una columna de cabezas para recuperar el cianuro de hidrógeno de la alimentación. En segundo lugar, una columna de secado deshidrata el acrilonitrilo. En tercer lugar, una columna de producto produce el producto acrilonitrilo. En la columna de cabezas, el cianuro de hidrógeno se separa como un destilado de cabeza a través de una operación de destilación convencional. La parte inferior de la columna de cabezas se envía a un decantador para eliminar el agua. La fase orgánica de este decantador se dirige a la columna de secado para una deshidratación adicional a través de una operación de destilación azeotrópica. El destilado de cabeza de la columna de secado se recicla a la columna de cabezas, y los fondos de la columna de secado se envían a la columna de producto. En la columna del producto se eliminan las impurezas pesadas y ligeras, y se obtiene una calidad comercial de acrilonitrilo como producto. Al igual que con las operaciones de destilación típicas, el calentamiento y las temperaturas elevadas están involucradas en las operaciones de las columnas de cabeza, secado y producto.

40 Como uno de los monómeros etilénicamente insaturados, el acrilonitrilo tiende a polimerizarse, y la reacción de polimerización se intensifica a temperaturas elevadas. La polimerización de acrilonitrilo no es deseada en la fabricación de acrilonitrilo ya que el polímero resultante tiende a precipitarse fuera de la corriente del procedimiento, depositándose en las superficies del equipo de procedimiento, y perjudica el funcionamiento del equipo. El ensuciamiento relacionado con la polimerización de acrilonitrilo suele ser una preocupación operativa para la fabricación y el procesamiento de acrilonitrilo, y es especialmente un problema grave en las etapas de recuperación y purificación en la fabricación de acrilonitrilo. Los inhibidores de la polimerización tienen que ser utilizados rutinariamente por los productores de acrilonitrilo para mitigar la contaminación inducida por polimerización en el equipo de procedimiento o para estabilizar el acrilonitrilo durante el transporte y el almacenamiento. Los radicales libres estables de tipo nitróxido y la hidroquinona (HQ) se han usado para hacer frente a estas polimerizaciones.

45 La HQ en sí misma es una solución menos que óptima para polimerizaciones no deseadas. Como inhibidor de la

polimerización, la HQ es sólo parcialmente eficaz para inhibir estas reacciones de polimerización. Además, la HQ es un químico tóxico que constituye un problema medioambiental.

Los radicales libres estables de tipo nitróxido, nitróxido hidroxilaminas, hidroxilaminas N,N'-dialquil/aryl sustituidas, antioxidantes fenólicos, fenilendiaminas y fenotiazinas son reactivos bien conocidos en la prevención de la polimerización no deseada de monómeros etilénicamente insaturados. El uso de radicales estables de nitróxido como inhibidores de polimerización para monómeros etilénicamente insaturados se menciona, por ejemplo, en la patente de EE.UU. 3.744.988 que analiza el uso de nitróxidos, tal como HTMPO en la inhibición de la polimerización no deseada y el ensuciamiento resultante en la fabricación de acrilonitrilo. La patente de EE.UU. 4.670.131 describe el uso de radicales libres estables, tales como nitróxido, para inhibir la polimerización de compuestos olefínicos.

Los nitróxidos son generalmente conocidos como los inhibidores más eficaces debido a su capacidad de inhibición superior. Cinéticamente hablando son capaces de atrapar radicales libres centrados en el carbono a una velocidad casi controlada por difusión que es varios órdenes de magnitud más rápida que los compuestos fenólicos. Sin embargo, su superioridad cinética no siempre es ventajosa bajo ciertas circunstancias. Un motivo de preocupación es su rápida velocidad de consumo como inhibidores. Otros temas de preocupación son su consumo a través de la no inhibición, y sus reacciones no deseadas con los componentes de la corriente de proceso u otros aditivos inhibidores. Como resultado, a menudo se requieren altas dosificaciones de inhibidor de nitróxido para una eficacia de inhibición dada haciendo de este modo que su uso sea económicamente poco atractivo o incluso inviable. Peor aún, su interferencia con otros inhibidores a menudo resulta en antagonismo y absoluta ineficacia como inhibidores.

La patente de EE.UU. 5.290.888 describe el uso de una amina impedida sustituida con N-hidroxi, tal como 1,4-dihidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, para estabilizar monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados de la polimerización prematura. Las aminas impedidas sustituidas con N-hidroxi se preparan habitualmente reduciendo los radicales libres estables de nitróxido correspondientes con un reactivo reductor. Las aminas impedidas sustituidas en N-hidroxi son un excelente donador de hidrógeno debido al débil enlace NO-H en los compuestos, y por lo tanto son antioxidantes eficaces. Como antioxidantes reaccionan con radicales de peróxido fácilmente, mientras que se convierten en su nitróxido correspondiente. En esencia, cada amina impedida sustituida con N-hidroxi es equivalente a un donador de hidrógeno y un inhibidor de nitróxido cuando los radicales peroxilo y los radicales centrados en carbono están ambos presentes, lo que es un incentivo atractivo ofrecido por aminas impedidas sustituidas con N-hidroxi. Sin embargo, las aminas impedidas sustituidas con N-hidroxi no son estables cuando se exponen a un ambiente que contiene oxígeno, tal como el almacenamiento al aire libre, ya que se oxidan fácil y gradualmente a sus radicales nitróxido correspondientes.

Un intento de mejorar los inhibidores de nitróxido ha sido a través de la combinación con otros aditivos. Cuando son eficaces, estas combinaciones generalmente se atribuyen a la combinación de la cinética rápida de los nitróxidos en la eliminación de radicales centrados en carbono y la acción duradera de otros inhibidores o retardantes en la extinción de radicales centrados en carbono y/o peroxilo. La solicitud de patente china 86-1-03840 describe un uso combinado de HTMPO y MEHQ para inhibir la polimerización prematura de ácido metacrílico y ácido isobutírico y sus ésteres, pero esto requiere la presencia de oxígeno. La patente de EE.UU. 5.728.872 describe una combinación de un radical libre estable de tipo nitróxido, tal como HTMPO, con un benceno dihetero sustituido que tiene al menos un hidrógeno transferible, tal como MEHQ, en la inhibición de la polimerización prematura del ácido acrílico durante el procedimiento de destilación, con o sin la presencia de oxígeno. La patente de EE.UU. 5.955.643 analiza el uso de una combinación de nitróxido y fenilendiamina para inhibir la polimerización prematura de monómeros vinil aromáticos, tales como estireno. La patente de EE.UU. 6.337.426 analiza un uso combinado de fenilendiamina y nitróxido para inhibir la polimerización prematura de olefinas ligeras reactivas, tales como butadieno. La patente de EE.UU. 6.447.649 enseña el uso combinado de nitróxidos y aminas alifáticas para inhibir la polimerización prematura de monómeros de vinilo tanto en condiciones de procedimiento como de almacenamiento. Ejemplos de aminas alifáticas son etilendiamina, butano-1,4-diamina y propilamina.

La solicitud PCT publicada WO1998014416A1 enseña el uso combinado de un compuesto de nitróxido y una oxima para inhibir la polimerización prematura de monómeros vinilaromáticos, tales como estireno. La patente de EE.UU. 6.525.146 enseña el uso combinado de un fenol impedido o no impedido y un componente adicional seleccionado entre un nitróxido, una hidroxilamina, o un segundo fenol diferente impedido o impedido para inhibir la polimerización prematura de un compuesto de dieno, tal como butadieno. La solicitud de patente de EE.UU. publicada 2004/0132930 analiza el uso combinado de un nitróxido y una dialquihidroxilamina como un tapón corto en una polimerización en suspensión acuosa de cloruro de vinilo o mezclado con otro monómero de vinilo. La patente de EE.UU. 5.322.960 describe el uso combinado de un compuesto de nitróxido, fenol y fenotiazina en la inhibición de la polimerización prematura del ácido (met)acrílico y sus ésteres. La patente de EE.UU. 6.300.513 describe el uso combinado de un compuesto de N-oxilo, N-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y 2,2,6,6-tetrametilpiperidina para estabilizar los compuestos de vinilo durante su transporte y almacenamiento. Los compuestos de N-oxilo son estabilizadores eficaces para los compuestos de vinilo, pero se pierden con el tiempo en los compuestos de vinilo. La presencia conjunta de los tres en un compuesto de vinilo reduce significativamente la pérdida de compuestos de N-oxilo con el tiempo en el compuesto de vinilo. Como resultado, aunque la técnica anterior enseña que los nitróxidos a veces se pueden combinar con otros inhibidores o retardantes, estas combinaciones a menudo adolecen de problemas de compatibilidad y almacenamiento, y sólo son útiles en un número limitado de condiciones ambientales.

5 La solicitud de patente de EE.UU. 6.525.146 B1 describe que la polimerización de compuestos de dieno, tal como butadieno, puede inhibirse mediante la adición de una composición que contiene al menos un fenol impedido o no impedido, en combinación con un componente de bajo contenido de nitrógeno que es un nitróxido estable y/o una hidroxilamina sustituida con al menos un grupo alquilo, arilo o alquilarilo; y/o un segundo fenol diferente impedido o no impedido, y opcionalmente un agente de transferencia de hidrógeno.

#### Breve compendio de la invención

Al menos una realización de la invención se refiere a un método para inhibir la polimerización no deseada de un monómero etilénicamente insaturado propenso a la polimerización, de acuerdo con la reivindicación 1.

10 El radical libre estable de nitróxido puede ser un derivado de TMPO. La dialquil/aril hidroxilamina puede ser una dialquil hidroxilamina y puede ser DEHA. El antioxidante fenólico puede ser HQ. Si el antioxidante hubiera reaccionado con el nitróxido, al menos uno de los antioxidantes o los nitróxidos podrían haber tenido una capacidad inhibidora más baja que si no se hubieran hecho reaccionar de esa manera. El antioxidante fenólico puede ser uno seleccionado de la lista que consiste en: MEHQ, BHT, TBC y cualquier combinación de los mismos. El derivado de  
 15 fenilendiamina puede ser uno seleccionado de la lista que consiste en fenilendiamina, fenilendiamina N-sustituida y fenilendiamina N,N'-sustituida. El derivado de fenotiazina puede seleccionarse entre fenotiazina y fenotiazinas sustituidas. El radical libre estable de nitróxido puede ser HTMPO, la dialquil/aril hidroxilamina puede ser DEHA y el antioxidante fenólico puede ser HQ. El monómero etilénicamente insaturado puede seleccionarse de la lista que  
 20 consiste en: acrilonitrilo, (met)acroleína, ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de acrilato, tales como acrilato de butilo, acrilato de etilo y metacrilato de metilo, etileno, propileno, estireno, divinilbenceno, butadieno, isopreno, vinilacetato, vinilalcohol, y cualquier combinación de los mismos.

Al menos una realización de la invención está dirigida a una composición para inhibir la polimerización no deseada de un monómero etilénicamente insaturado propenso a la polimerización, de acuerdo con la reivindicación 12.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que ilustra la eficacia de la invención para inhibir la polimerización de acrilonitrilo puro.

25 La Figura 2 es un gráfico que ilustra la eficacia de la invención para inhibir la polimerización de acrilonitrilo en presencia de agua, ácido acético y aire.

#### Descripción detallada del invento

30 Las siguientes definiciones se proporcionan para determinar cómo se deben interpretar los términos utilizados en esta solicitud y, en particular, cómo se deben interpretar las realizaciones. La organización de las definiciones es sólo por conveniencia y no tiene la intención de limitar ninguna de las definiciones a ninguna categoría en particular.

"ésteres de acrilato" significa los productos de esterificación del ácido (met)acrílico.

"BHT" significa hidroxitolueno butilado.

"DEHA" significa dietilhidroxilamina.

"HQ" significa hidroquinona.

35 "HTMPO" significa 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo.

"Tiempo de inducción" significa el período de tiempo en el que, en un sistema cerrado ideal, una composición de materia impide por completo la formación de un polímero particular durante una reacción dada.

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

"MEHQ" significa 4-metoxifenol.

"(met)acroleína" significa tanto acroleína como metacroleína

"ácido (met)acrílico" significa tanto ácido acrílico como ácido metacrílico

"PDA" significa fenilendiamina.

45 "PTZ" significa fenotiazina.

"Retardante" significa una composición de materia, que no tiene un tiempo de inducción, pero una vez agregada a la reacción dada, la composición de la 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 la materia.

"TBC" significa 4-*terc*-butil catecol.

"TMPO" significa 2,2,6,6-tetrametilpiperidinal-1-oxilo

5 En el caso de que las definiciones anteriores o una descripción indicada en otra parte de esta solicitud no sea coherente con un significado (explícito o implícito) que se usa comúnmente, en un diccionario, o se indica en una fuente incorporada como referencia en esta solicitud, los términos de la solicitud y de las reivindicaciones en particular, se entiende que se interpretan de acuerdo con la definición o descripción en esta solicitud, y no de acuerdo con la definición común, la definición del diccionario, o la definición que se incorporó como referencia. A la luz de lo anterior, en el caso de que un término sólo pueda entenderse si está interpretado por un diccionario, si el término está definido por la Encyclopedia of Chemical Technology de Kirk-Othmer, 5ª Edición, (2005), (Publicado por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definición controlará cómo se definirá el término en las reivindicaciones.

10 En al menos una realización, se evita una reacción de polimerización no deseada de un monómero etilénicamente insaturado en la etapa de manipulación del monómero etilénicamente insaturado mediante la presencia de una cantidad eficaz de una composición inhibidora. La composición comprende:

- 1) una disolución de radicales libres estables de nitróxido;
- 15 2) una cantidad suficiente de dialquil/aryl hidroxilamina para convertir eficazmente todo el nitróxido en nitróxido hidroxilamina; y
- 3) un componente de prevención de polimerización seleccionado entre antioxidantes fenólicos, derivados de fenilendiamina, derivados de fenotiazina, dirigidos hacia el monómero etilénicamente insaturado, siendo el componente uno que reaccionaría de otra manera con el radical libre estable de nitróxido pero para la conversión del nitróxido en nitróxido hidroxilamina; y

20 La composición como inhibidor se puede añadir al monómero etilénicamente insaturado y la polimerización indeseada del monómero etilénicamente insaturado se inhibe de forma eficaz.

25 En al menos una realización, el radical libre estable de tipo nitróxido es un derivado de TMPO. HTMPO es un ejemplo de un derivado de TMPO. Otros derivados de TMPO incluyen, pero no están limitados a, 4-oxo-TMPO, 4-amino-TMPO, 4-acetato-TMPO, *Bis*-(2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil)sebacato, y cualquier combinación de los mismos.

En al menos una realización, la dialquil/aryl hidroxilamina es una dialquil o diaril hidroxilamina. Los ejemplos son dietil hidroxilamina (DEHA), dipropil hidroxilamina, dibutil hidroxilamina, *Bis*-(hidroxipropil)hidroxilamina (HPHA) y dibencil hidroxilamina.

30 En al menos una realización, el antioxidante fenólico se selecciona de fenoles impedidos y no impedidos dirigidos hacia un monómero etilénicamente insaturado. Los ejemplos de tales antioxidantes fenólicos son HQ, BHT, TBC y MEHQ.

35 En al menos una realización, el derivado de fenilendiamina se selecciona de una fenilendiamina no sustituida, fenilendiamina N-sustituida o fenilendiamina N,N'-sustituida dirigida hacia un monómero etilénicamente insaturado, y cualquier combinación de los mismos. Ejemplos de derivados de fenilendiamina son 1,4-fenilendiamina, N,N'-dimetil-*p*-fenilendiamina, N,N'-di-*sec*-butilo-*p*-fenilendiamina, N-fenil-N'-dibutil-*p*-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,4-dimetilfenil)-*p*-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-*p*-fenilendiamina y cualquier combinación de los mismos.

En al menos una realización, el derivado de fenotiazina se selecciona de PTZ y PTZ sustituida dirigida hacia un monómero etilénicamente insaturado. Los ejemplos de PTZ sustituida incluyen PTZ alquilada.

40 En al menos una realización, el monómero etilénicamente insaturado se selecciona de la lista de: acrilonitrilo, (met)acroleína, ácido (met)acrílico, éster de acrilato, etileno, propileno, estireno, divinilbenceno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, alcohol vinílico y cualquier combinación de los mismos. El acrilato de butilo, el acrilato de etilo, el metacrilato de metilo son ejemplos del éster de acrilato.

45 En al menos una realización, el disolvente de la disolución de radicales libres estables de nitróxido se selecciona de la lista que consiste, pero no se limita a: agua, alcohol, éter, cetona, éster, glicol, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, monómeros etilénicamente insaturados y cualquier combinación de los mismos.

En al menos una realización, el componente de prevención de polimerización es HQ y el monómero diana etilénicamente insaturado es acrilonitrilo, (met)acroleína o ácido (met)acrílico.

50 En al menos una realización, el componente de prevención de polimerización es TBC y el monómero etilénicamente insaturado es butadieno, isopreno, estireno, divinilbenceno y/o acrilonitrilo.

En al menos una realización, el componente de prevención de polimerización es PTZ y el monómero etilénicamente insaturado es ácido (met)acrílico o éster de acrilato.

En al menos una realización, el componente de prevención de la polimerización es PDA y el monómero etilénicamente insaturado es butadieno, isopreno, acrilonitrilo, estireno, divinilbenceno, ácido (met)acrílico y/o éster de acrilato.

5 En al menos una realización, el componente de prevención de polimerización es BHT y el monómero etilénicamente insaturado es etileno, propileno, estireno, divinilbenceno y/o acrilonitrilo.

En al menos una realización, el componente de prevención de la polimerización es MEHQ y el monómero etilénicamente insaturado es acrilonitrilo o (met)acroleína o ácido (met)acrílico o ésteres de acrilato, tales como acrilato de butilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo.

10 En al menos una realización, el nitróxido es HTMPO, la dialquil hidroxilamina es DEHA, el componente de prevención de polimerización es HQ y el monómero etilénicamente insaturado es acrilonitrilo.

15 Sin estar limitado por la teoría y en particular a la interpretación de las reivindicaciones, se cree que la presencia del grupo nitróxido o las correspondientes nitróxido hidroxilaminas, dialquil/aryl hidroxilamina o su correspondiente nitrona y un componente seleccionado de antioxidante fenólico, fenilendiamina o fenotiazina dirigido hacia un monómero etilénicamente insaturado da como resultado una combinación sinérgica que es más eficaz que  
20 simplemente la suma de sus partes. Esta combinación sinérgica involucra al grupo nitróxido que actúa como antipolimerizante (un inhibidor de la polimerización de radicales centrados en el carbono), nitróxido hidroxilamina como antioxidante (un inhibidor de radicales peroxilo) y también una fuente *in situ* de antipolimerizante de nitróxido, la dialquil/aryl hidroxilamina como antioxidante, la nitrona como un antipolimerizante o antioxidante y el antioxidante fenólico, fenilendiamina o fenotiazina dirigida hacia un monómero etilénicamente insaturado dado como un inhibidor  
25 o retardante. Esta combinación sinérgica proporciona no sólo un mecanismo de función de inhibición sinérgica (antioxidante frente a antipolimerizante o inhibidor frente a retardante), sino también una cobertura potenciada e integral en términos de cinética de inhibición, que asegura un enfriamiento instantáneo y de larga duración de radicales libres centrados en carbono y oxígeno. Otra ventaja de esta composición es la facilidad de suministro de este paquete de inhibidor a un sistema de manejo de monómero etilénicamente insaturado. Las preformulaciones de esta composición evitan la necesidad de una mezcla *in situ* y los problemas de seguridad y medioambientales asociados. Tal mezcla de componentes múltiples reduce los gastos asociados con puntos de inyección adicionales para productos múltiples.

30 Aunque la técnica anterior enseña el uso concurrente de antipolimerizantes de radicales libres estables y antioxidantes/inhibidores/retardantes, no son tan eficaces o eficientes como la invención. Los nitróxidos, tales como HTMPO, tienden a reaccionar con componentes del procedimiento o impurezas o antioxidantes/inhibidores/retardantes, para formar inhibidores no eficaces y, por lo tanto, pierden rápidamente su eficacia como antipolimerizantes. Sin embargo, en esta invención, la reacción con la dialquil/aryl hidroxilamina conserva la eficacia del antipolimerizante y evita que el antipolimerizante reaccione en un nitróxido agotado  
35 mediante la reacción con otros productos químicos. Esto permite que los radicales libres estables de tipo nitróxido se formulen y usen con lo que de otro modo serían antioxidantes/inhibidores/retardantes incompatibles.

## Ejemplos

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

### Ejemplo 1. Preparación de una composición inhibidora

40 Se preparó un ejemplo de composición inhibidora. HTMPO se disolvió en un disolvente que consistía en agua, éter, y glicol. DEHA luego se agregó a la disolución. Se observó una decoloración a medida que progresaba la reacción entre HTMPO y DEHA. Al final de esta reacción, el análisis de la composición confirmó la conversión de HTMPO en HTMPO hidroxilamina y la formación de una nitrona a partir de DEHA. A continuación, se añadió la HQ y se disolvió con agitación. Esta composición estaba lista para usar como un producto inhibidor.

### 45 Ejemplo 2. Ensayo de rendimiento del inhibidor con acrilonitrilo desinhibido

50 El rendimiento de la composición inhibidora generada anteriormente se evaluó usando una columna de destilación de flujo continuo a escala de laboratorio. En esta configuración de laboratorio, la columna consistió en un matraz de tres cuellos que representa el sumidero de columna y el rehervidor, un conjunto de inserción con placas metálicas perforadas que representan la sección de bandeja de columna de destilación, y un condensador que representa el condensador de la cabeza para proporcionar reflujo de destilación. Una bomba de alimentación proporcionó la alimentación de la columna, y una bomba de purga de salida mantuvo el nivel de líquido en el sumidero. Se proporcionó calefacción a través de una manta calefactora al contenido del matraz.

55 El acrilonitrilo de calidad comercial se adquirió en Sigma-Aldrich (99+% puro, inhibido con 35-45 ppm de MEHQ). El acrilonitrilo no inhibido se obtuvo eliminando el MEHQ. El peróxido de benzoilo (BPO) (Aldrich, 97%) se empleó como el iniciador de la polimerización para los experimentos.

5 Cuatro rondas individualmente tratadas se compararon en la FIG. 1 en términos de concentración de polímero frente a tiempo de ejecución. La concentración de polímero en el sumidero aumentó con el tiempo como resultado de la formación del polímero. Se esperaba que un inhibidor efectivo reduzca la formación de polímero en la columna de destilación y, por lo tanto, ralentice el aumento de concentración del polímero en el sumidero. La Fig. 1 muestra que la composición de inhibidor preparada en el Ejemplo 1 inhibe eficazmente la formación de polímero en acrilonitrilo puro con una respuesta de dosificación significativa, mientras que las dos rondas tratadas con HQ muestran poca inhibición.

**Ejemplo 3. Ensayo de rendimiento del inhibidor con presencia de ácido acético, agua y aire en acrilonitrilo no inhibido**

10 Los datos mostrados en la FIG. 2 se recogieron usando el mismo aparato que en el Ejemplo 2, excepto que se introdujeron ácido acético, agua y aire en la columna de destilación, para simular la operación de destilación en la columna de cabezas o secado de un procedimiento de fabricación de acrilonitrilo industrial. La Fig. 2 muestra que en presencia de agua, ácido acético, y aire, la HQ retardó la polimerización del acrilonitrilo, mientras que la composición del Ejemplo 1 inhibió la polimerización hasta 40 minutos y, en su mayor parte, transcurrieron 85 minutos.

15

**REIVINDICACIONES**

- 1.** Un método para inhibir la polimerización no deseada de un monómero etilénicamente insaturado propenso a la polimerización, comprendiendo el método las etapas de:
- a) proporcionar una disolución de radicales libres estables de tipo nitróxido que tiene un disolvente;
  - 5 b) añadir una cantidad suficiente de dialquil/aril hidroxilamina a la disolución para reducir el nitróxido a la nitróxido hidroxilamina;
  - c) añadir a la disolución un componente de prevención de la polimerización, formando así una composición inhibidora; y
  - 10 d) añadir la composición a un fluido que contiene monómeros etilénicamente insaturados; en donde el componente de prevención de la polimerización es uno seleccionado de la lista que consiste en antioxidantes fenólicos, fenilendiamina y derivados de fenilendiamina, fenotiazina y derivados de fenotiazina, y cualquier combinación de los mismos, y el componente de prevención de polimerización está dirigido hacia monómeros etilénicamente insaturados, y el componente de prevención de polimerización es un elemento que de otro modo reaccionaría con el radical libre estable de tipo nitróxido pero para la conversión del nitróxido en nitroxidroxilamina.
- 15 2.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el radical libre estable de nitróxido es un derivado de 2,2,6,6-tetrametilpiperidinal-1-oxilo (TMPO).
- 3.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la dialquil/aril hidroxilamina es una dialquil hidroxilamina.
- 4.** El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la derivada es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (HTMPO).
- 20 **5.** El método de acuerdo con la reivindicación 3 en el que la dialquil hidroxilamina es dietilhidroxilamina (DEHA).
- 6.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el antioxidante fenólico es hidroquinona (HQ).
- 7.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el antioxidante fenólico es uno seleccionado de la lista que consiste en: 4-metoxifenol (MEHQ), hidroxitolueno butilado (BHT), 4-terc.-butil-catecol (TBC) y cualquier combinación de los mismos.
- 25 **8.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la fenilendiamina y el derivado de fenilendiamina es uno seleccionado de la lista que consiste en fenilendiamina, fenilendiaminas N-sustituidas y fenilendiaminas N,N'-sustituidas.
- 9.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el derivado de fenotiazina se selecciona de fenotiazina y fenotiazinas sustituidas.
- 30 **10.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el radical libre estable de tipo nitróxido es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (HTMPO), la dialquil/aril hidroxilamina es dietilhidroxilamina (DEHA) y el antioxidante fenólico es hidroquinona (HQ).
- 11.** El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el monómero etilénicamente insaturado se selecciona de una lista de acrilonitrilo, (met)acroleína, ácido (met)acrílico, ésteres de acrilato, acrilato de butilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, etileno, propileno, estireno, divinilbenceno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, alcohol vinílico y cualquier combinación de los mismos.
- 35 **12.** Una composición para inhibir la polimerización no deseada de un monómero etilénicamente insaturado propenso a la polimerización, la composición producida por:
- a) proporcionar una disolución de radicales libres estables de tipo nitróxido que tiene un disolvente;
  - 40 b) añadir una cantidad suficiente de dialquil/aril hidroxilamina a la disolución para reducir el nitróxido a la nitróxido hidroxilamina;
  - c) añadir a la disolución un componente de prevención de polimerización, formando así una composición inhibidora; y
  - 45 d) añadir la composición a un fluido que contiene monómeros etilénicamente insaturados; en donde el componente de prevención de la polimerización es uno seleccionado de la lista que consiste en antioxidantes fenólicos, fenilendiamina y derivados de fenilendiamina, fenotiazina y derivados de fenotiazina, y cualquier combinación de los mismos, y el componente de prevención de polimerización está dirigido hacia monómeros etilénicamente insaturados, y el componente de prevención de la polimerización es un elemento que de otro modo reaccionaría con el radical libre estable de nitróxido pero para la conversión del nitróxido en nitroxidroxilamina.



FIG. 1

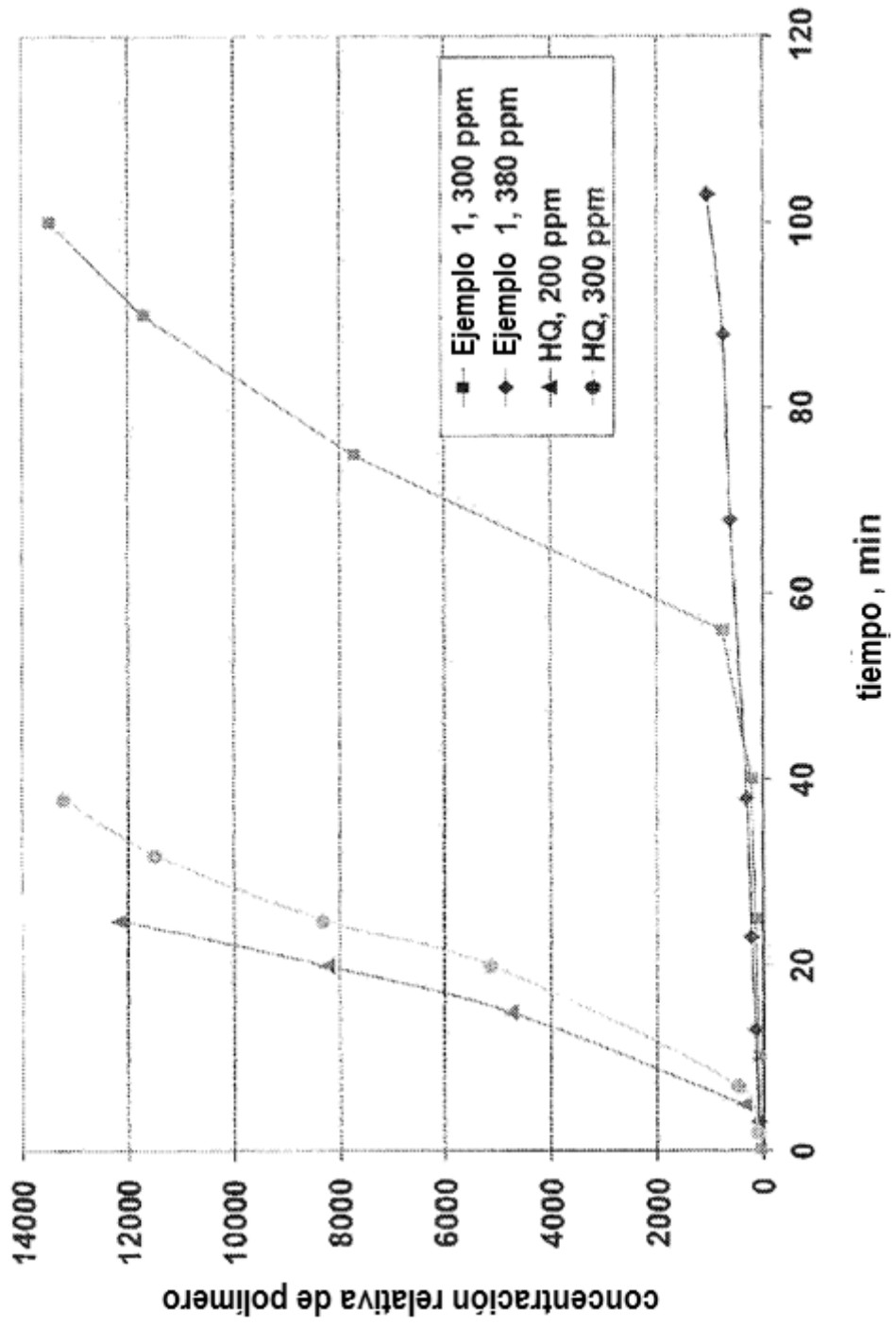


FIG. 2

