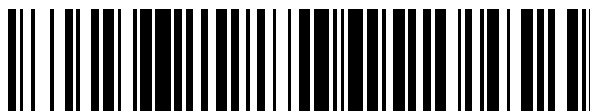


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 710 600**

51 Int. Cl.:

**B01J 19/24** (2006.01)

**B01D 67/00** (2006.01)

**C07C 7/20** (2006.01)

**C08F 2/40** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.09.2015** **PCT/EP2015/071759**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016** **WO16046214**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2015** **E 15770497 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018** **EP 3197596**

54 Título: **Método para una producción de monómeros mejorada con filtración con membranas**

30 Prioridad:

**22.09.2014 EP 14185697**

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

**26.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOAM, ANDREW;**  
**BOUWHUIS, YURI;**  
**JAMES, PHILLIP R.;**  
**KOLEVA, VELICHKA YORDANOVA y**  
**NISSSEN, FELIX**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 710 600 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

Método para una producción de monómeros mejorada con filtración con membranas

- 5 La presente invención se refiere a procedimientos de producción para especies monoméricas reactivas. El método descrito en la presente se puede usar en una variedad de procedimientos de producción de monómeros reactivos para optimizar el uso de compuestos inhibidores de la polimerización, que pueden conducir a ventajas adicionales tales como descongestión o eliminación de unidad o unidades de separación de plantas de procesamiento. El método proporciona la separación de compuestos inhibidores y monómero reactivo, opcionalmente en presencia de especies oligoméricas/poliméricas, materias primas sin reaccionar o disolvente o disolventes, dentro del
- 10 procedimiento de producción, por medio de filtración con membranas, particularmente a través del uso de membranas estables a los disolventes, y en particular al aplicar membranas de nanofiltración de disolventes orgánicos.
- 15 La industria de los plásticos es un sector significativo de las industrias de procesamiento químico, fabricando >280 millones de toneladas de material al año en 2011 ("Plastics - the Facts 2012: An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011", (2012), publicado por PlasticsEurope (Bruselas, Bélgica)). Una gran fracción de la industria de los plásticos se basa en polímeros producidos a partir de monómeros reactivos tales como los monómeros vinílicos. Los monómeros vinílicos son una materia prima clave para la industria de los plásticos y han estado disponibles comercialmente durante más de 75 años. Durante ese tiempo, los procedimientos de
- 20 fabricación para elaborar monómeros se han hecho muy eficaces, con ventajas a través de todos los aspectos de las etapas de producción de reacción, separación (destilación) y almacenamiento.
- 25 Las plantas de producción de monómeros del estado de la técnica usan típicamente varias columnas de destilación, dispuestas en serie y en paralelo, para proporcionar monómeros de calidad para polímeros. Estos procedimientos proporcionan un monómero de calidad para polímeros como el resultado de la columna de monómero, y posteriormente el monómero se estabiliza para el almacenamiento y el transporte. Aunque la destilación es la mejor práctica actual para la purificación de monómeros y se usa a fondo en la industria de los monómeros, existen varios problemas muy conocidos:
- 30 - la destilación es de alto consumo energético debido a la necesidad de evaporar y condensar el material que sale por la parte superior en cada columna de destilación;
- si el compuesto o los compuestos que se destilan son térmicamente sensibles, entonces se pueden degradar o destruir durante la destilación, lo que puede conducir a un incremento de los niveles de formación de incrustaciones sobre los interiores de las columnas y las superficies de los intercambiadores térmicos;
- 35 - retirar pequeñas cantidades de compuestos de alto punto de ebullición requiere que todos los compuestos volátiles (de bajo punto de ebullición) de la alimentación se evaporen y se condensen, lo que puede ser una operación de consumo energético especialmente alto;
- en el caso específico de monómeros reactivos, el incremento en las cantidades de radicales libres a temperatura superior significa que inherentemente siempre habrá alguna formación de polímero durante la destilación;
- 40 - en el caso específico de monómeros reactivos, es deseable reducir la temperatura de destilación (es decir, trabajar a presión subambiental) para reducir la formación de polímero, sin embargo, trabajar a presión subambiental incrementa la probabilidad de entrada de aire (oxígeno) que a su vez conducirá a la formación de peróxido y esto es tanto un riesgo de seguridad potencial como una fuente adicional de radicales que conducen a un incremento en los niveles de formación de polímero.
- 45 Además de los problemas relacionados con la polimerización radicalica inherente de los monómeros vinílicos, las alteraciones de las plantas pueden conducir a una polimerización no deseada dentro de la planta de producción de monómero y finalmente, cuando una planta se apaga, se pierden ingresos significativos (p. ej., una planta para polímeros de 500.000 t/año perderá típicamente unos ingresos de alrededor de 1 millón € al año).
- 50 A fin de minimizar la probabilidad de un apagado de una planta debido bien a una alteración del procedimiento o bien a problemas relacionados con la formación de incrustaciones debido a la polimerización inherente, la mayoría de las plantas de producción de monómeros vinílicos usarán inhibidores dentro de su procedimiento de producción para limitar la cantidad de polimerización que tiene lugar.
- 55 Los dos asuntos que deben ser tratados por los inhibidores son

- que bajo condiciones de reacción y destilación típicas (temperatura elevada) muchos monómeros vinílicos generarán espontáneamente los radicales libres requeridos para iniciar la polimerización, y

- si la planta de producción de monómero se apaga por cualquier razón, entonces existe el potencial de que se produzca polimerización dentro de los recipientes, los tubos y las columnas, lo que podría bloquear completamente la planta.

Por consiguiente, ha habido a lo largo de los años un trabajo considerable para desarrollar sistemas inhibidores.

La principal característica de los inhibidores es que ofrecen cinéticas de reacción rápidas con radicales libres, de modo que los radicales libres se hacen reaccionar constantemente hasta compuestos estables y no se inicia la polimerización. Habitualmente, los inhibidores se dosifican continuamente a la sección de separación de la planta de producción de monómero para evitar o minimizar o al menos frenar la formación de polímero. Si no se usa un sistema inhibidor o la dosificación es insuficiente, entonces esto conducirá a incrustaciones, es decir una acumulación de especies poliméricas alquitranosas u otros depósitos insolubles sobre, por ejemplo, las superficies de los intercambiadores de calor o las partes internas de las columnas. La formación de incrustaciones es uno de los problemas más comunes en la fabricación de productos petroquímicos y en particular de monómeros vinílicos, ya que conduce a una reducción en la eficacia del procedimiento de producción. Soluciones estándar para este problema son reducir el rendimiento, reducir las temperaturas del procedimiento y rediseñar la planta. Aunque estas soluciones pueden reducir la formación de incrustaciones, también pueden reducir la productividad o implicar inversión de capital. Si la formación de incrustaciones es suficientemente intensa, la planta se tendrá que apagar para limpieza y mantenimiento, conduciendo a pérdida de ingresos. Con un sistema inhibidor bien optimizado, los intervalos entre los apagados para mantenimiento pueden ser del orden de 18 y más meses, sin embargo, se puede necesitar llevar a cabo un mantenimiento del sistema inhibidor insuficiente cada 3-6 meses. Así, hay un impulso para desarrollar y utilizar esquemas inhibidores que sean tan eficaces como sea posible.

Los retardadores son una subclase especial de inhibidores, sin embargo, su principal papel es prevenir la polimerización en el caso de un apagado no planeado de la planta en lugar de seguir haciendo reaccionar los radicales libres constantemente producidos durante el funcionamiento normal de la planta. En un apagado no planeado, el monómero permanece en la planta debido a que las instalaciones han fallado. En este caso, puede que no sea posible bombear el monómero o enfriarlo. Los retardadores tienen cinéticas mucho más lentas con radicales libres que otros inhibidores, de modo que otros inhibidores se consumen rápidamente en el caso de un apagado de la planta. La cinética de reacción lenta de los retardadores no previene completamente la formación de polímero, sin embargo, el retardador o los retardadores mantendrán un grado de actividad de inhibición a lo largo de períodos de varias horas mientras la planta se reinicia o se vacía, dependiendo de la naturaleza del apagado, previniendo la polimerización a gran escala. A medida que los retardadores se consumen lentamente (en comparación con otros inhibidores) durante el funcionamiento normal de la planta, existe así una necesidad de mantener eficazmente una concentración mínima de retardador dentro del procedimiento sin pérdidas excesivas de retardador durante el procedimiento de separación del monómero. Por otra parte, en algunos casos, tales como la producción de monómero de estireno, los compuestos retardadores son muy tóxicos (p. ej. DNBP (2,4-dinitro-6-sec-butilfenol)) y minimizar el manejo/el consumo del retardador es una importante prioridad para el productor de monómeros. Así, existe un impulso para desarrollar esquemas retardadores que consuman tan poco retardador como sea posible durante el funcionamiento normal.

Los procedimientos con membranas se han aplicado ampliamente a una gama de separaciones de especies de pesos moleculares variables en fases tanto líquidas como gaseosas (véase, por ejemplo, "Membrane Technology and Applications" 2ª Edición, R. W. Baker, John Wiley and Sons Ltd, ISBN 0-470-85445-6).

La nanofiltración se aplica predominantemente a la filtración de fluidos acuosos. También están disponibles membranas de nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) y se usan en aplicaciones dentro de las industrias de procesamiento químico. Aplicaciones ejemplares de OSN se destacan en la revisión de P. Vandezande, L.E.M. Gevers e I.F.J. Vankelecom., "Solvent resistant nanofiltration: separating on a molecular level", Chem. Soc. Rev., 2008, 37, 365-405) y ejemplos específicos procedentes de la bibliografía de patentes que incluyen intercambio de disolventes, recuperación y reciclado de catalizadores, purificaciones y concentraciones. Las Pat. EE. UU. N° 5.174.899 5.215.667, 5.288.818, 5.298.669 y 5.395.979 divulgan la separación de compuestos organometálicos y/o carbonilos metálicos de sus soluciones en medios orgánicos. La Patente del Reino Unido N° GB 2.373.743 describe la aplicación de OSN al intercambio de disolventes; la Patente del Reino Unido N° GB 2.369.311 describe la aplicación de OSN al reciclado de agentes de transferencia de fases y la Solicitud de Patente Europea EP1590361 describe la aplicación de OSN a la separación de sintones durante la síntesis de oligonucleótidos. Beneficios adicionales de aplicar OSN como una técnica de separación incluyen: presiones de funcionamiento relativamente bajas, flujos de permeado altos, bajo consumo de energía y bajos costes de funcionamiento y mantenimiento asociados con la misma. A pesar de estos beneficios y el uso comercial creciente de OSN, existe un número muy limitado de publicaciones que se refieren a separaciones por OSN y monómeros reactivos - por ejemplo, el documento US 6.488.856 (Cossee y cols.) de Shell reivindica la separación de componentes de peso molecular superior (>5.000 g/mol) de dicitopentadieno (un monómero reactivo) a través de membranas de nanofiltración de

disolventes orgánicos pero no muestra el uso de inhibidores y métodos para usar eficazmente inhibidores basándose en la separación con membranas.

5 El análisis del estado de la técnica exhibe que sigue habiendo una necesidad de tecnologías que mejoren la utilización de compuestos inhibidores durante la producción de monómeros reactivos, y la invención de esta divulgación trata de proporcionar un método para utilizar eficazmente compuestos inhibidores a través del uso de membranas de nanofiltración de disolventes orgánicos.

10 Por lo tanto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un aparato y un procedimiento para la fabricación de monómeros reactivos sin los problemas de la técnica anterior o que tengan los problemas de la técnica anterior solamente en un grado reducido.

15 Un problema especial de la presente invención era proporcionar un aparato y/o un procedimiento que consuma menos energía en comparación con los procedimientos de la técnica anterior.

Otro problema especial de la presente invención era proporcionar un aparato y/o un procedimiento que fuera capaz de producir monómeros reactivos térmicamente sensibles con un grado de degradación reducido del monómero reactivo durante la fabricación.

20 Un problema especial adicional de la presente invención era proporcionar un aparato y/o un procedimiento en los que se optimizara la supresión de la formación de oligómeros y/o polímeros durante la producción y/o la purificación del monómero reactivo.

25 Además, un problema especial de la presente invención era proporcionar un aparato y/o un procedimiento con un nivel de formación de incrustaciones reducido.

En otro problema especial de la presente invención, un aparato y/o un procedimiento se debe proveer de intervalos optimizados entre apagados de mantenimiento.

30 También era un problema especial de la presente invención optimizar el uso de inhibidores, en particular evitar pérdidas innecesarias, durante la producción y la purificación del monómero reactivo.

35 Finalmente, un problema especial del aparato y/o el procedimiento de la presente invención era encontrar una solución que se pudiera integrar en, respectivamente que se pudiera llevar a cabo en, plantas existentes con un esfuerzo mínimo.

Problemas especiales adicionales no mencionados explícitamente en la presente se harán obvios a la vista de la sección de la técnica anterior, la descripción, los ejemplos, las figuras y las reivindicaciones de esta invención.

40 Los inventores encontraron sorprendentemente que es posible reemplazar una o más unidades de purificación, especialmente dispositivos de destilación, en un aparato/procedimiento de purificación convencional para la fabricación de monómeros reactivos con una unidad de separación con membranas. Esto no solo resuelve los problemas energéticos y los problemas con la degradación térmica de los monómeros reactivos. Los inventores encontraron sorprendentemente que es posible separar inhibidores sin reaccionar de monómeros reactivos a través de separación con membranas, lo que permite reciclar dichos inhibidores sin reaccionar. Esto era especialmente sorprendente debido a que los monómeros reactivos y los inhibidores podrían tener un peso molecular y una polaridad comparables. Así, no era predecible que los inhibidores se pudieran reciclar de un modo muy suave y económico.

50 Por lo tanto, una materia de la presente invención es un aparato según la reivindicación 1 y un procedimiento según la reivindicación 8. Realizaciones especiales y preferidas se reivindican en las reivindicaciones dependientes, respectivamente se describen en la descripción, los ejemplos y las figuras siguientes de la presente invención.

55 Los términos y las definiciones usado en la presente solicitud y según se aclara aquí están destinados a representar el significado dentro de la presente divulgación. La bibliografía de patentes y científica mencionada aquí y referida anteriormente se incorpora por la presente mediante referencia. Los términos y las definiciones proporcionados en la presente, si están en conflicto con términos y/o definiciones incorporados mediante referencia, son los términos y las definiciones que se deben usar para interpretar la presente divulgación.

60 Las formas singulares "un", "uno(a)" y "el/la" incluyen la referencia plural a menos que el contexto dicte otra cosa.

"%" significa "% en peso" a menos que el contexto dicte otra cosa.

65 Los términos "aproximadamente" y "alrededor de" significan que es casi el mismo que un número o valor mencionado. Según se usan en la presente, se debe entender que los términos "aproximadamente" y "alrededor de" abarcan  $\pm 30\%$  de una cantidad, una frecuencia o un valor especificados.

El término "monómeros reactivos" según se usa en la presente comprende todas las moléculas orgánicas que se puedan usar como materias primas en reacciones de polimerización, preferiblemente en polimerizaciones radicáticas, y que formen parte del esqueleto del polímero durante la reacción de polimerización. Monómeros reactivos preferidos son monómeros vinílicos. Monómeros especialmente preferidos son estireno, ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, etileno y propileno.

El término "alquilo", según se usa en esta divulgación se tomará para comprender alquilo no ramificado así como ramificado.

El término "inhibidor" según se usa en esta divulgación se tomará para significar un compuesto que evite que el monómero reactivo se polimerice o minimice o al menos frene la polimerización. Más específicamente, un "inhibidor" es un compuesto que convertirá radicales libres en especies estables; la eliminación de radicales libres evita que se produzca la polimerización radicática o al menos frena la polimerización radicática. La causa del inicio es normalmente la descomposición térmica del monómero, pero otras razones como contaminantes, tales como, por ejemplo, aire y peróxidos, que actúan como iniciadores de la polimerización, también pueden provocar el mismo efecto. En la presente invención, el término "inhibidor" también se tomará para abarcar mezclas de más de un "inhibidor".

Los inhibidores también abarcan retardadores, que son un subgrupo especial de inhibidores. El término "retardador", según se usa en esta divulgación, se tomará para significar un compuesto que convertirá radicales libres en especies estables pero que tiene cinética de reacción más lenta en comparación con otros inhibidores. Así, se consume menos "retardador" que "inhibidor" a lo largo del tiempo en comparación con otros inhibidores, debido a la cinética. En la presente invención, el término "retardador" también se tomará para abarcar mezclas de más de un "retardador".

El término "nanofiltración" según se usa en esta divulgación se tomará para significar una membrana sintética que proporcione un límite de peso molecular nominal en el intervalo de 150 Da a 1.500 Da, donde límite de peso molecular nominal significa el peso molecular al que la membrana proporciona un rechazo de 90% de una serie de oligómeros de poliestireno (por ejemplo patrones de polímero de poliestireno Mp nominal de 1.000 (número de pieza PL2012-3010) y Mp nominal 580 (número de pieza PL2012-2010) de Agilent Technologies) según el método descrito en See Toh y cols., (Journal of Membrane Science, 291(1-2) (2007), 120-125). Las membranas de nanofiltración difieren de las membranas de ósmosis inversa (límite de peso molecular por debajo de 100 Da), las membranas de ultrafiltración (límite de peso molecular en el intervalo de 2.000 Da a 1.000.000 Da) y las membranas de microfiltración (límite de peso molecular mayor de 1.000.000 Da).

El término "rechazo" se define mediante la ecuación (1), en la que  $C_{Pi}$  es la concentración de especie i en la solución de permeado, siendo el "permeado" el líquido que ha pasado a través de la membrana, y  $C_{Ri}$  es la concentración de especie i en la solución de retenido, siendo el "retenido" el líquido que no ha pasado a través de la membrana. Se entenderá por un experto en la técnica que un rechazo de 0% implica que la membrana no ofrece separación de la especie i, y un rechazo de 100% implica que la especie i se retiene completamente. Se identificará además por un experto en la técnica que con la condición de que el rechazo de especie A no sea igual al rechazo de especie B, entonces las especies se pueden fraccionar, según se define en la presente.

$$R_i = \left( 1 - \frac{C_{Pi}}{C_{Ri}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

El aparato para la producción de monómeros reactivos según la presente invención, según se muestra, por ejemplo, en las Figuras 1 a 4e, comprende

a. al menos un orificio de alimentación de inhibidor (no mostrado en las Figuras),

b. una unidad de purificación primaria, en lo sucesivo denominada "PPU", que separa una corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos en una corriente enriquecida en monómero reactivo, en lo sucesivo denominada "corriente de RM 1", y una corriente agotada en monómero reactivo, en lo sucesivo denominada "corriente agotada en RM". Enriquecida significa que la concentración del monómero reactivo en la corriente de RM 1 es superior que en la corriente de alimentación de la PPU y agotada significa que la concentración del monómero reactivo en la corriente agotada en RM es inferior que en la corriente de alimentación de la PPU,

c. una unidad de separación del inhibidor, en lo sucesivo denominada "ISU", que separa la corriente de RM 1 o una corriente de RM 1 modificada intermedia en una corriente enriquecida en el monómero reactivo, en lo

sucesivo denominada "corriente de RM 2" y otra corriente enriquecida en inhibidores y agotada en monómeros reactivos, en lo sucesivo denominada "corriente de inhibidor". Enriquecida significa que la concentración de monómeros reactivos en la corriente de RM 2, respectivamente que la concentración de inhibidores en la corriente de inhibidores, es superior que en la corriente de alimentación de la ISU.

El aparato de la presente invención está diseñado de modo que la "corriente de inhibidor" se recicle a al menos un orificio de alimentación de inhibidor y que la ISU sea una unidad de separación con membrana. La corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos para la PPU se obtiene preferiblemente a partir de una fuente que es parte del aparato de la invención que se muestra en las Figuras 1 a 4e. Sin embargo, también se puede obtener a partir de un aparato/una planta independientes. Puede ser una corriente de materia prima como la obtenida a partir de una unidad de producción de monómero reactivo "RMPU" o una corriente de materia prima obtenida a partir de una RMPU que se pretrata/prepurifica antes de alcanzar la PPU.

En caso de que la fuente para la corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos para la PPU sea parte del aparato de la invención, el aparato comprende una RMPU según se muestra en las Figuras 1 a 4e. En las Figuras 1 a 4e la corriente de materia prima de la RMPU se envía directamente a la PPU. Este es el caso preferido cuando la corriente de materia prima obtenida de la RMPU es un líquido. Sin embargo, existen procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo en el documento US 2005/0027150A1, en los que se obtiene una materia prima gaseosa o gaseosa/líquida de la RMPU. En este caso, se prefiere que la corriente de materia prima se condense y/o prepurifique antes de que se alimenta a la PPU, según se muestra en el documento US 2005/0027150A1, Figura 1, en donde el dispositivo 6 se correlaciona con la "RMPU" de la presente invención, 10 representa un "Condensador", 14 representa una "Unidad de Prepurificación" y 22 se correlaciona con una "PPU").

En caso de que la fuente de la corriente de alimentación para la PPU no sea parte del aparato de la invención, se produce una corriente de materia prima que incluye al menos un monómero reactivo en una RMPU independiente. Dicha corriente de materia prima, opcionalmente prepurificada o condensada como en el documento US 2005/0027150A1, se puede alimentar continuamente o discontinuamente al aparato de la presente invención. En estos casos, se prefiere que el aparato de la invención comprenda un depósito de almacenamiento para la materia prima (en lugar de la RMPU mostrada en las Figuras 1 a 4e) y/o que comprenda una conexión, preferiblemente un tubo, con el aparato que produce la corriente de materia prima.

Las RMPUs son dispositivos muy conocidos y los procedimientos para la fabricación del monómero reactivo también son muy conocidos en la técnica. Preferiblemente, consisten en al menos un reactor, incluyendo sus dispositivos periféricos como dispositivos de calentamiento/enfriamiento, dispositivos de conducción, dispositivos de condensación, dispositivos de alimentación de materia prima, etc., en donde se hacen reaccionar las materias primas para el monómero reactivo. Reactores preferidos son reactores de fase gaseosa, reactores tubulares o reactores agitados o reactores de lecho fijo. Se pueden hacer funcionar como unidades de producción, y respectivamente un procedimiento o procedimientos, discontinuos o continuos. La RMPU usada no es crítica para la presente invención que se enfoca al tratamiento y la purificación de la corriente de materia prima obtenida de la RMPU.

La corriente de materia prima obtenida de la RMPU y también la corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos para la PPU comprende al menos un monómero reactivo y al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en materias primas sin reaccionar para la producción de monómero reactivo, productos secundarios de la producción de monómero reactivo, polímeros, oligómeros, inhibidores, catalizadores y disolventes. Un ejemplo para una composición de una corriente de materia prima se puede encontrar en el documento US 2005/0027150 A1, par. 3.

Un orificio de alimentación de inhibidor es una abertura de entrada de un dispositivo de producción o separación o una tubería, etc., del aparato de la invención a través del cual se pueden alimentar uno o más inhibidores o al menos una parte de la corriente de inhibidor reciclada o una mezcla de los mismos. El aparato o el procedimiento de la presente invención pueden comprender uno o más orificios de alimentación de inhibidor que podrían estar situados en posiciones diferentes dentro del aparato o el procedimiento.

Los orificios de alimentación de inhibidor pueden estar dispuestos en cualquier parte del aparato o el procedimiento de la presente invención, preferiblemente en cualquier parte en o después de la RMPU. Puesto que los inhibidores se añaden para evitar la polimerización debida a radicales libres formados a partir de los monómeros reactivos, al menos un orificio de alimentación de inhibidor se sitúa preferiblemente en una fase temprana del procedimiento aguas abajo de la RMPU y/o en la propia RMPU. Se prefiere tener al menos un orificio de alimentación de inhibidor entre la RMPU y la PPU. Otra opción preferida es disponer uno o más orificios de alimentación de inhibidor en la PPU y/o dentro de la PPU.

Si se añade más de un inhibidor al aparato o se usa en el procedimiento de la invención, se pueden añadir simultáneamente o individualmente a través del mismo orificio de alimentación o diferentes. También es posible

alimentar toda la cantidad de inhibidor de una vez o dividirla. Preferiblemente, se añaden continuamente inhibidores recientes.

La disposición de los orificios de alimentación de inhibidor en el aparato o el procedimiento para la fabricación de monómeros reactivos se conoce en la técnica y un experto en la técnica encontrará fácilmente alternativas a las configuraciones descritas anteriormente o mostradas en las Figuras. Estas alternativas también son parte de la presente divulgación.

La PPU se usa para una purificación en bruto del monómero reactivo. Habitualmente, comprende o consiste en uno o más del dispositivo o los dispositivos de destilación, preferiblemente 2 o 3 dispositivos.

La PPU produce la corriente de RM 1 y la corriente agotada en RM, según se explica anteriormente. La corriente agotada en RM comprende principalmente al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en materias primas sin reaccionar, productos secundarios de la producción de monómero reactivo y disolventes. También puede comprender algunas cantidades de los monómeros reactivos, inhibidores y polímeros formados en o aguas arriba de la PPU. La corriente agotada en RM se puede enviar a unidades de separación adicionales (no mostradas en las Figuras) que la dividen en sus componentes. Algunos de los componentes de la corriente agotada en RM, por ejemplo disolventes o monómeros reactivos o iniciadores, si están presentes, o materias primas sin reaccionar, se pueden reciclar o reutilizar de otro modo; otros preferiblemente se eliminarán. También es posible eliminar toda la corriente agotada en RM.

La corriente de RM 1, preferiblemente, se envía directamente o a través de una modificación intermedia a la ISU. "Modificación intermedia" significa preferiblemente que la corriente de RM 1 se alimenta a una unidad de separación o una serie de unidades de separación y que una de las corrientes que salen de dicha unidad de separación o una serie de unidades de separación se envía a la ISU (ejemplos se muestran en las Figuras 2a, 3 y 4a a 4e). Si se realiza la modificación intermedia, se prefiere que la corriente enviada a la ISU comprenda la principal cantidad de inhibidores sin reaccionar restantes, en comparación con la corriente de alimentación de la unidad de separación que produce esta corriente. Sin embargo, "modificación intermedia" también puede significar que la corriente de RM 1 se modifica mediante adición o intercambio de sustancias químicas, como disolventes, inhibidores, etc. Por ejemplo, la corriente de reciclado de inhibidor o al menos una parte de ella se puede alimentar a la corriente de RM 1. También son posibles combinaciones de las medidas descritas anteriormente para "modificar" la corriente de RM 1.

En variantes especiales pero también preferidas de la presente invención, la corriente de RM 1 se purifica de oligómeros y/o polímeros en una "unidad de separación de polímeros", en lo sucesivo denominada "PSU", antes de que se envíe a la ISU (véanse las Figuras 2a) o la cantidad principal de monómeros reactivos se separa de la corriente de RM 1 en una "unidad de separación de monómeros reactivos", en lo sucesivo denominada "RMSU", y solamente la corriente de residuos de dicha RMSU, que comprende una cantidad pequeña de monómero reactivo y la cantidad principal de inhibidor, en comparación con la corriente de alimentación de la RMSU, se envía a la ISU (véase la Figura 3). También son posibles combinaciones de estos procedimientos preferidos. Algunas combinaciones preferidas se muestran en las Figuras 4a a 4e. Son posibles combinaciones alternativas, como un aparato o un procedimiento con dos PSUs en diferentes posiciones, no mostradas en las Figuras, y también son abarcadas por la presente invención.

La ISU es una unidad de separación con membranas y se usa para separar la mayoría de los inhibidores sin reaccionar de su corriente de alimentación. Esto permite el reciclado de inhibidores sin reaccionar a través de la corriente de inhibidor. Como se explicará con más detalle posteriormente, en una variante del procedimiento preferida de la presente invención, es posible usar un exceso de inhibidores para conseguir una supresión óptima de formación de polímero. Esto solo es posible de un modo económico con la presente invención debido a que los inhibidores sin reaccionar se reciclan.

Una segunda corriente obtenida de la ISU es la corriente de RM 2. La corriente de RM 2 se puede retirar del aparato (véase, por ejemplo, la Figura 1 o 4d o 4e) o se procesa adicionalmente y a continuación se retira del aparato (véase, por ejemplo, la Figura 2b) o se procesa adicionalmente de otro modo o se puede reciclar dentro del aparato (véanse, por ejemplo, las Figuras 3 y 4 a a c).

Según se indica anteriormente, ejemplos de configuraciones especiales pero también preferidas del aparato y el procedimiento de la invención se dan en las Figuras 2 a 4e. Dependiendo de la pureza requerida del monómero reactivo y la cantidad de polímeros y/u oligómeros formados durante el tratamiento del monómero reactivo, un experto en la técnica es capaz de seleccionar una de estas alternativas preferidas, respectivamente, para encontrar variantes de estas alternativas preferidas, no descritas explícitamente en la presente divulgación.

En una primera realización especial y preferida, el aparato y el procedimiento de la presente invención comprende al menos una "unidad de separación de polímeros" (PSU). Dicha PSU produce una "corriente residual de polímeros/oligómeros", que habitualmente se elimina, y una segunda corriente, agotada en polímeros y/u oligómeros, en comparación con la corriente de alimentación de la PSU.

Las PSUs son especialmente útiles en casos en los que no se puede evitar totalmente la formación de polímeros/oligómeros. En estos casos, los polímeros y/u oligómeros bien podrían permanecer dentro de la corriente de producto de monómero reactivo, que podrían tener entonces una pureza insuficiente, o bien se podrían reciclar y enriquecer dentro del procedimiento y el aparato de la invención, lo que al final podría provocar formación de incrustaciones y apagados no planeados. Para evitar estos problemas, se prefiere tener un dispositivo para separar oligómeros y/o polímeros de una corriente de procesamiento y para extraerlos el aparato, respectivamente del procedimiento de la invención. Esto asegura intervalos mucho más largos entre apagados de la planta y minimiza los efectos de las incrustaciones.

En las Figuras 2a, 2b, 4a y 4c a 4e se muestran configuraciones preferidas, todas con una sola PSU. En la Figura 2a, 4a, 4c y 4d los polímeros y/u oligómeros se separan aguas arriba de la ISU. En estos casos, la PSU produce una corriente residual de polímeros/oligómeros así como una corriente que comprende la mayoría de los monómeros reactivos e inhibidores procedentes de la corriente de alimentación de PSU. Dichas corrientes de monómero reactivo se denominan "corriente de RM 1a" en las Figuras 2a y 4a y se denomina "corrientes de RM 2a" en la Figura 4c y 4d. El uso de PSUs conduce a intervalos más largos entre apagados, incrementa la eficacia de la ISU y reduce los costes para la ISU debido a que tiene que ser procesado por la ISU un volumen menor y así son posibles dimensiones menores de las membranas. Al final, esto ahorra costes e incrementa la productividad.

En la Figura 2b y 4b, los polímeros y/u oligómeros se separan de la corriente de RM 2, es decir la PSU está situada aguas abajo de la ISU. Dicha disposición permite obtener monómeros reactivos, libres o casi libres de oligómeros y/o polímeros.

Cualquier dispositivo que se pueda usar para separar monómeros de oligómeros y/o polímeros se puede usar como PSU, preferiblemente dispositivos de destilación o dispositivos de separación con membranas. Estos dispositivos son conocidos en la técnica. Preferiblemente, sin embargo, la PSU comprende o consiste en al menos un dispositivo de destilación y/o al menos una unidad de separación con membranas. En caso de que la PSU se use para separar polímeros y/u oligómeros de la corriente de RM 1 (véanse, por ejemplo, las Figuras 2a y 4a), la PSU preferiblemente comprende o consiste en al menos un dispositivo de destilación.

En caso de que la PSU se use para separar oligómeros y/o polímeros de una corriente residual de la RMSU (véase, por ejemplo, la Figura 4c o 4d) o de la corriente de RM 2 (véase, por ejemplo, la Figura 2b o 4b) se prefiere que comprenda al menos un dispositivo de destilación y/o al menos una unidad de separación con membranas. Se prefiere especialmente una unidad de separación con membranas en este caso. Lo más preferido es el aparato y el procedimiento acorde (por ejemplo, acorde con la Figura 4c o 4d), en donde la corriente residual de RM se trata con una separación con membranas en dos etapas. La primera etapa es una PSU basada en membrana y la segunda etapa es la ISU. Se prefiere usar unidades de separación con membranas para separar polímeros y oligómeros de la corriente de RM 2 o la corriente residual de RM, debido a que el volumen de esas corrientes es bajo y la separación con membranas es muy eficaz y gasta poca energía en esa fase.

Si se usa una unidad de separación con membranas como PSU, la membrana tiene preferiblemente un límite de peso molecular superior que la membrana usada en la ISU. Las membranas usadas para la PSU son preferiblemente membranas que tienen un límite de peso molecular de 0,5 a 5 kDa. También se pueden usar membranas con de 200 a 500 Da, aunque puedan tener flujos inferiores.

Preferiblemente, la PSU separa polímeros y/u oligómeros de moléculas pequeñas, en particular de monómeros reactivos e inhibidores.

Según se indica anteriormente, la PSU se usa preferiblemente si no se puede evitar la formación de polímeros y/u oligómeros durante el procedimiento de la invención. Así, el aparato y el procedimiento de la invención está diseñado preferiblemente de modo que la PSU se pueda encender y apagar durante el funcionamiento del aparato o el procedimiento, dependiendo del contenido de polímero y/u oligómero en una corriente de procesamiento.

En una segunda variante especial y preferida, el aparato y un procedimiento de la invención comprenden una "unidad de separación de monómeros reactivos" (RMSU). Dicha RMSU separa la cantidad principal de monómeros reactivos de su corriente de alimentación. Como consecuencia, y en comparación con el procedimiento sin una RMSU aguas arriba de la ISU, las dimensiones de la ISU pueden ser mucho menores. Esto se debe a que el volumen que se va a procesar dentro de la ISU es reducido significativamente por la RMSU. Por otra parte, esto incrementa las capacidades del aparato y reduce los costes para la ISU.

La corriente de alimentación de la RMSU puede ser diferente, dependiendo de la configuración del aparato y el procedimiento de la invención. Se prefiere que la corriente de alimentación sea la corriente de RM 1 o una corriente de RM 1 modificada intermedidamente (véanse las Figuras 4a). La RMSU produce una "corriente de RM 2b", que habitualmente se extrae como corriente de producto del aparato y/o se procesa adicionalmente, y una "corriente residual de RM". En comparación con la corriente de alimentación de la RMSU, la corriente de RM 2b está enriquecida en monómeros reactivos y la corriente residual de RM está enriquecida en inhibidores. Habitualmente, la



corriente residual de RM también comprende una pequeña cantidad de monómeros reactivos. También podrían estar comprendidos en la misma polímeros y/u oligómeros.

5 Las RMSUs se usan frecuentemente en unidades de purificación convencionales para monómeros reactivos. Así, dispositivos adecuados son muy conocidos por un experto en la técnica. Debido a que la RMSU habitualmente tiene que procesar grandes volúmenes, preferiblemente comprende al menos un dispositivo de destilación o un dispositivo de cristalización, lo más preferiblemente una columna de destilación.

10 Según se indica en la Figura 3, 4a, 4c, 4d y 4e, en variantes preferidas del aparato y el procedimiento de la presente invención, la RMSU está conectada directamente con la unidad PPU a través de la corriente de RM 1.

Otra alternativa preferida se muestra en la Figura 4a, en la que se sitúa una PSU entre la PPU y la RMSU.

15 La corriente residual de RM obtenida de la RMSU se envía preferiblemente a la ISU (véanse las Figuras 3, 4a, 4b y 4e) o se hace pasar a través de una PSU (véanse las Figuras 4c y 4d). Las opciones 4c y 4d y en particular 4e son las más preferidas.

20 La corriente de RM 2, obtenida de la ISU, puede comprender cantidades notables de monómeros reactivos. Así, se prefiere reciclar la corriente de RM 2 directamente (véase la Figura 3, 4a y 4c) o a través de la PSU intermedia (véase la Figura 4b) a la RMSU. Sin embargo, también se prefiere extraer la corriente de RM 2 del aparato y/o el procedimiento que se muestran en las Figuras 4d y 4e o se procesa adicionalmente antes de la retirada.

El aparato de la presente invención se usa preferiblemente en un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

25 I. Separar una corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos dentro de una PPU para obtener una "corriente de RM 1" y una "corriente agotada en RM". Definiciones, véanse anteriormente.

II. Añadir al menos un inhibidor a una corriente de procesamiento o un dispositivo usado en el procedimiento durante, antes o después de la etapa I a través de al menos un orificio de alimentación de inhibidor,

30 III. Separar la corriente de RM 1 o una corriente de RM 1 modificada intermedicamente, en una "corriente de RM 2" y una "corriente de inhibidor" dentro de una ISU.

Definiciones, véanse anteriormente.

La corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos para PPU se puede obtener como se describe anteriormente a partir de una RMPU.

35 El procedimiento de la invención se caracteriza por que la corriente de inhibidor se recicla a al menos un orificio de alimentación de inhibidor y por que se usa una unidad de separación con membrana como ISU.

40 En la etapa II, al menos un inhibidor o una mezcla de inhibidor reciente y al menos una parte o la totalidad de la corriente de inhibidor reciclada se añade a un dispositivo que comprende monómeros reactivos y se usa dentro del procedimiento o en una corriente de procesamiento que comprende monómeros reactivos, durante, antes o después de la etapa I. Preferiblemente, el inhibidor reciente o el inhibidor reciclado se puede alimentar a través de al menos un orificio de alimentación de inhibidor situado en un dispositivo, como la PPU, PSU o RMSU y/o en una corriente de procesamiento, como la corriente de alimentación de la PPU o la corriente de RM 1 o la corriente de RM 1a o la corriente de RM 2a. Preferiblemente, al menos una parte del inhibidor reciente o reciclado se alimenta a través de al menos un orificio de alimentación de inhibidor situado en o aguas arriba de la PPU. Se prefiere especialmente que la cantidad principal o la totalidad del inhibidor reciente se alimente a través de al menos un orificio de alimentación de inhibidor situado en o aguas arriba de la PPU, los más preferiblemente entre la RMPU y la PPU.

50 Se prefiere que al menos una parte de la corriente de inhibidor se recicle a un orificio de alimentación aguas arriba de la etapa de procesamiento I. Sin embargo, también es posible reciclar la totalidad o partes de la corriente de inhibidor a un orificio de alimentación en las fases de procesamiento IV o V definidas posteriormente.

55 Los inhibidores, respectivamente la corriente de inhibidor, se pueden alimentar a una de las corrientes de procesamiento o alimentar a uno de los dispositivos de separación o fabricación del aparato de la invención.

Si se usa más de un inhibidor, se pueden añadir simultáneamente o individualmente a través de los mismos orificios o diferentes. También es posible alimentar toda la cantidad de inhibidor de una vez o dividirla. Preferiblemente, se añaden continuamente inhibidores recientes.

Según se indica anteriormente cuando se describe el aparato de la invención, se prefiere efectuar la etapa III directamente después de la etapa I.

5 En variantes especiales pero también preferidas de la presente invención, se efectúa una etapa IV, en la que se separan oligómeros y/o polímeros de las corrientes de procesamiento dentro de una PSU.

En otra variante especial y preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa V, en la que la cantidad principal de monómeros reactivos se separa de la corriente de procesamiento dentro de una RMSU.

10 También son posibles combinaciones de estas etapas de procesamiento alternativas. Las siguientes secuencias de etapas se prefieren para la presente invención:

i. II, I, III (véase la Figura 1)

ii. II, I, III, IV (véase la Figura 2b)

iii. II, I, IV, III (véase la Figura 2a)

15 iv. II, I, V, III (véase la Figura 3 and 4e)

v. II, I, IV, V, III (véase la Figura 4a)

vi. II, I, V, IV, III (véase la Figura 4c and 4d)

vii. II, I, V, III, IV (véase la Figura 4b)

20 Combinaciones alternativas de las etapas de procesamiento I a V no mostradas en las Figuras son posibles y también son parte de la presente invención.

En las opciones preferidas i. a iii., la corriente de RM 2, con o sin separación de oligómeros y/o polímeros, representa la corriente de producto principal. Estas alternativas son especialmente adecuadas para aplicaciones de pequeño volumen, de otro modo son necesarias zonas de membrana grandes.

25 En las opciones iv. a vii., la corriente de RM 2b, obtenida de la RMSU, es la corriente de producto principal. En estos casos, la unidad ISU siempre se usa para tratar una corriente residual de la RMSU y para dividirla en una corriente de iniciador que se recicla a un orificio de alimentación de iniciador y una corriente de RM 2 que preferiblemente se recicla a la RMSU, directamente o a través de etapas de tratamiento intermedias como separación de polímeros y/u oligómeros. Alternativamente, pero no mostrado en las Figuras, la corriente de RM 2 se podría reciclar a otro dispositivo o corriente, aguas arriba de la RMSU, o, como también se prefiere, se podría extraer del procedimiento, respectivamente el aparato (véanse la Figuras 4d y 4e), o procesarse adicionalmente.

35 Las opciones más preferidas son iv a vii.

Detalles adicionales analizados para el aparato anterior también son válidos para el procedimiento de la invención.

Se prefiere que la concentración de inhibidores se fije durante la etapa II. a 1 - 100000 partes por millón en peso. La concentración es un resultado de la adición de inhibidores recientes y el reciclado de la corriente de inhibidor.

40 En una variante especial del procedimiento de la presente invención, los inhibidores se añaden durante, antes o después de la etapa I en la etapa II de un modo que asegure que junto con la corriente de reciclado de inhibidor esté presente un exceso de inhibidor en las corrientes de procesamiento y/o los dispositivos que comprenden monómero reactivo durante el procedimiento. "Exceso" significa que al menos 1%, preferiblemente de 5 a 99%, más preferiblemente de 10 a 80%, aún más preferiblemente de 20 a 70%, lo más preferiblemente de 40 a 60% y de forma particularmente preferible alrededor de 50% del inhibidor recientemente añadido en la etapa II se encuentra en la corriente de inhibidor después del primer pase de la ISU. Esta realización tiene el beneficio de que la polimerización se puede minimizar absolutamente y es inferior en comparación con procedimientos del estado de la técnica que usan menos cantidades de iniciadores. Sin embargo, el procedimiento de la invención tiene costes comparables o inferiores, debido a que los iniciadores sin reaccionar se reciclan.

55 Inhibidores preferidos usados en el procedimiento de la presente invención son uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidroxilaminas, oximas, radicales nitroxilo estables estéricamente impedidos, inhibidores de meturo de quinona, compuestos nitroaromáticos, compuestos nitrosoaromáticos, benzoquinonas, hidroquinonas, fenotiazinas, antioxidantes fenólicos, *N,N*-dialquil-*p*-fenilendiaminas, *N,N*-dialquil-*p*-benzoquinonadiimidas; más

5 de meturo de quinona, radicales nitroxilo estables estéricamente impedidos, compuestos nitroaromáticos.

Hidroxilaminas se describen, p. ej., en el documento US 5.282.957. Hidroxilaminas particularmente preferidas tienen la siguiente estructura general (I) o (II):



donde  $x, y$  son cada uno independientemente 1 o 2;

a, b se seleccionan independientemente de 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10; preferiblemente a, b se seleccionan independientemente de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10;

y en donde la dietilhidroxilamina es una hidroxilamina aún más preferida.

15 Inhibidores de meturo de quinona se describen, p. ej., en los documentos US 4.003.800, US 4.040.911, EP 0 737 659, EP 0 737 660, WO 99/48896, US 2005/0027150, EP 2 055 691 A1.

20



donde R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono:

donde  $R^3, R^4$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en

25                    hidrógeno;

 $\text{-CN:}$ 
$$-\text{COOR}^5;$$

-COR<sup>6</sup>;

$$-\text{OCOR}^7;$$

30                   -CONR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>;

$$-\text{PO}(\text{OR}^{10})_2;$$

alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono:

cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono;

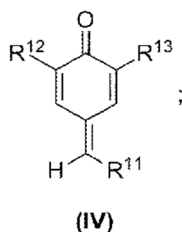
un arilo opcionalmente sustituido con alquilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono;

heteroarilo que tiene de 2 a 10 átomos de carbono;

donde  $R^5, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{10}$  se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

Un ejemplo específicamente preferido del primer grupo de inhibidores de meturo de quinona es un compuesto según la estructura (III) en la que  $R^1 = R^2 = \text{terc-butilo}$ ,  $R^3 = H$  y  $R^4 = \text{fenilo}$ .

Por otra parte, un segundo grupo de inhibidores de meturo de quinona útiles en la presente invención se puede describir mediante la siguiente estructura (IV):



donde

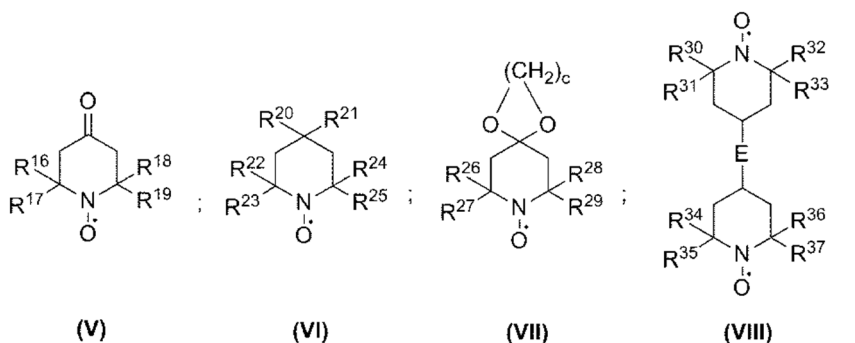
$R^{11}$  se selecciona del grupo que consiste en  $-F, -Cl, -Br, -I, -O-R^{14}, -S-R^{15}$ ;

$R^{12}, R^{13}, R^{14}, R^{15}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, cicloalquilo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, arilo que tiene de 6 a 12 átomos de carbono.

En una realización preferida,  $R^{11} = -O-R^{14}$ , en donde  $R^{14}$  es alquilo que tiene de 1 a 6, preferiblemente de 1 a 3 átomos de carbono, aún más preferiblemente  $R^{14}$  se selecciona del grupo que consiste en propilo, metilo; y  $R^{12}, R^{13}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en metilo, *terc-butilo*, preferiblemente *terc-butilo*.

Radicales nitroxilo estables estéricamente impedidos que son particularmente útiles se describen, p. ej., en los documentos EP 2 055 691 A1 y US 5.254.760.

En particular, radicales nitroxilo estéricamente impedidos útiles en la presente invención se pueden describir mediante las siguientes estructuras (V), (VI), (VII), (VIII):



donde

$R^{16}, R^{17}, R^{18}, R^{19}, R^{22}, R^{23}, R^{24}, R^{25}, R^{26}, R^{27}, R^{28}, R^{29}, R^{30}, R^{31}, R^{32}, R^{33}, R^{34}, R^{35}, R^{36}, R^{37}$  son cada uno independientemente alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

$R^{20}, R^{21}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en

hidrógeno;

alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

$-\text{NR}^{38}\text{R}^{39}$ ;  $-\text{F}$ ;  $-\text{Cl}$ ;  $-\text{Br}$ ;  $-\text{I}$ ;  $-\text{OR}^{40}$ ;  $-\text{COOR}^{41}$ ;  $-\text{O}-\text{CO}-\text{NHR}^{42}$ ;  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}^{43}$ ;  $-\text{O}-\text{CO}-\text{R}^{44}$ ;

donde  $\text{R}^{38}$ ,  $\text{R}^{39}$ ,  $\text{R}^{40}$ ,  $\text{R}^{41}$ ,  $\text{R}^{42}$ ,  $\text{R}^{43}$ ,  $\text{R}^{44}$  se seleccionan cada uno independientemente de

hidrógeno;

5      alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono, en donde uno o más hidrógenos están cada uno opcionalmente sustituidos con alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;

bencilo, en donde uno o más hidrógenos están cada uno opcionalmente sustituidos con alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono;

10      y donde  $c$  es 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

$E$  es un residuo bivalente seleccionado del grupo que consiste en alquileo con de 1 a 20 átomos de carbono, arileno con de 6 a 12 átomos de carbono, alcarileno con de 6 a 20 átomos de carbono, aralquileo con de 6 a 20 átomos de carbono,

15      que pueden contener cada uno opcionalmente heteroátomos tales como O, S, N y que pueden contener cada uno opcionalmente grupos carbonilo.

Además, el radical nitroxilo estéricamente impedido útil en la presente invención también se puede seleccionar del grupo que consiste en

*N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-caprolactama,

*N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-dodecilsuccinimida,

20      2,4,6-tris-[*N*-butil-*N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)]-*S*-triazina, y

4,4'-etilenbis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona).

En una realización aún más preferida,  $\text{R}^{16}$ ,  $\text{R}^{17}$ ,  $\text{R}^{18}$ ,  $\text{R}^{19}$ ,  $\text{R}^{22}$ ,  $\text{R}^{23}$ ,  $\text{R}^{24}$ ,  $\text{R}^{25}$ ,  $\text{R}^{26}$ ,  $\text{R}^{27}$ ,  $\text{R}^{28}$ ,  $\text{R}^{29}$ ,  $\text{R}^{30}$ ,  $\text{R}^{31}$ ,  $\text{R}^{32}$ ,  $\text{R}^{33}$ ,  $\text{R}^{34}$ ,  $\text{R}^{35}$ ,  $\text{R}^{36}$ ,  $\text{R}^{37}$  son cada uno metilo;  $\text{R}^{20}$  es hidrógeno, mientras que todos los otros residuos son como se definieron anteriormente.

25      Radicales nitroxilo estéricamente impedidos especialmente preferidos se seleccionan de

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (TEMPO);

4-acetamido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (AA-TEMPO);

4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (4-hidroxi-TEMPO);

30      4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (oxo-TEMPO);

acetato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo;

2-etilhexanoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo;

estearato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo;

benzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo;

4-*terc*-butilbenzoato de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo;

un compuesto de la estructura **(VI)** donde  $R^{22} = R^{23} = R^{24} = R^{25} = \text{metilo}$ ,  $R^{20} = \text{hidrógeno}$ ,  $R^{21} = -OR^{40}$ , donde  $R^{40} = \text{alquilo que tiene de 1 a 6, o incluso de 1 a 4, átomos de carbono}$ ; donde el 4-butoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (4-butoxi-TEMPO) se va a mencionar específicamente;

5 un compuesto de la estructura **(VII)** donde  $R^{26} = R^{27} = R^{28} = R^{29} = \text{metilo}$  y  $c = 2$ ;

succinato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

sebacato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

*n*-butilmalonato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

10 ftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

isofthalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

tereftalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

hexahidrotetrefalato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo),

*N,N'*-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida,

15 *N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-caprolactama,

*N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-dodecilsuccinimida,

2,4,6-tris-[*N*-butil-*N*-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-s-triazina, y

4,4'-etilenbis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona).

20 De estos radicales nitroxilo estéricamente impedidos especialmente preferidos, los siguientes son los más preferidos:

2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (TEMPO);

4-acetamido-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (AA-TEMPO);

4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (4-hidroxi-TEMPO);

4-butoxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (4-butoxi-TEMPO);

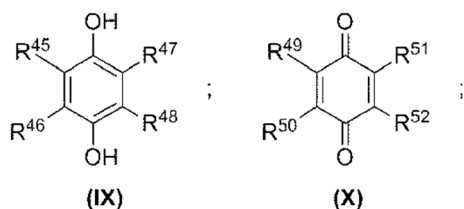
25 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-*N*-oxilo (oxo-TEMPO).

Compuestos nitroaromáticos especialmente útiles para la presente invención se describen, por ejemplo, en el documento US 5.254.760. Compuestos nitroaromáticos que se usan preferiblemente según la invención se seleccionan del grupo que consiste en 1,3-dinitrobenceno, 1,4-dinitrobenceno, 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitroclorobenceno, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol y 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol. Compuestos nitroaromáticos aún más preferibles son 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DNBP), 2,4-dinitrofenol (DNP), 4,6-dinitro-*orto*-cresol (DNOC), siendo el compuesto nitroaromático más preferido el 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DNBP). Según se indica anteriormente, el 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DNBP) es un inhibidor que pertenece a la subclase de

35

Compuestos nitrosoaromáticos útiles para la presente invención se describen, por ejemplo, en el documento EP 1 474 377 B1 y se pueden seleccionar específicamente del grupo que consiste en compuestos de nitrosofenol, compuestos de nitrosoanilina.

- 5 Compuestos de nitrosofenol preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 4-nitrosofenol, 2-nitrosofenol, 4-nitroso-o-cresol, 2-nitroso-p-cresol, 2-*terc*-butil-4-nitrosofenol, 4-*terc*-butil-2-nitrosofenol, 2,6-di-*terc*-butil-4-nitrosofenol, 2-*terc*-amil-4-nitrosofenol, 4-*terc*-amil-2-nitrosofenol, 2,6-di-*terc*-amil-4-nitrosofenol, 2-nitroso-1-naftol, 4-nitroso-1-naftol, 2-*terc*-butil-4-nitroso-1-naftol, 1-nitroso-2-naftol, 6-nitroso-2-naftol, 2-*terc*-amilnitroso-1-naftol.
- 10 Compuestos de nitrosoanilina preferidos se seleccionan del grupo que consiste en 4-nitroso-*N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, 4-nitroso-*N*-fenilnilina, 4-nitroso-*N*-isopropilnilina, 4-nitroso-*N,N*-dimetilnilina, 4-nitroso-*N,N*-dietilnilina, 4-nitroso-*N,N*-difetilnilina, 4-nitroso-*N,N*-diisopropilnilina, 4-nitrosoanilina, 2-nitroso-*N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, 2-nitroso-*N*-fenilnilina, 2-nitroso-*N,N*-dimetilnilina, 2-nitroso-*N,N*-dietilnilina, 2-nitroso-*N,N*-difetilnilina, 2-nitrosoanilina, 2-*terc*-butil-4-nitroso-*N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, 2-metil-4-nitroso-*N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, 2-*terc*-butil-4-nitroso-*N*-fenilnilina, 2-metil-4-nitroso-*N*-fenilnilina, 4-*terc*-butil-2-nitroso-*N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, 4-*terc*-butil-2-nitroso-*N*-fenilnilina, 4-*terc*-butil-2-nitroso-*N,N*-dimetilnilina, 4-*terc*-butil-2-nitroso-*N,N*-dietilnilina, 4-*terc*-butil-2-nitroso-*N,N*-difetilnilina, 4-nitroso-*N*-(1,3-dimetilbutil)anilina, 2-nitroso-*N*-(1,3-dimetilbutil)anilina, 4-*terc*-butil-2-nitrosoanilina.
- 15
- 20 Hidroquinonas útiles en la presente invención se pueden describir mediante la siguiente estructura (IX), y benzoquinonas útiles en la presente invención se pueden describir mediante la siguiente estructura (X):



25 donde

$R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$ ,  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno;

alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;

30 -F; -Cl; -Br; -I; -OR<sup>53</sup>; donde R<sup>53</sup> se selecciona de hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;

donde los dos residuos  $R^{45}$  y  $R^{46}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,

donde los dos residuos  $R^{47}$  and  $R^{48}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,

donde los dos residuos  $R^{49}$  and  $R^{50}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,

donde los dos residuos  $R^{51}$  and  $R^{52}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático.

35 Hidroquinonas preferidas según la presente invención son las de fórmula (IX) en la que uno de  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  es alquilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente *terc*-butilo o metilo, aún más preferiblemente metilo, y los otros tres residuos de  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  con cada uno hidrógeno.

40 Alternativamente, hidroquinonas preferidas según la presente invención son las de fórmula (IX) en la que dos de  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  son cada uno alquilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente *terc*-butilo o metilo, aún más preferiblemente metilo, y los otros dos residuos de  $R^{45}$ ,  $R^{46}$ ,  $R^{47}$ ,  $R^{48}$  son cada uno hidrógeno.

45 En otra realización preferida,  $R^{45} = R^{46} = R^{47} = R^{48} = H$  en la fórmula (IX).

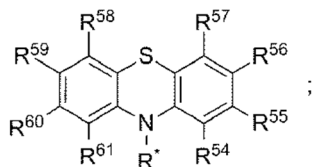
Benzoquinonas preferidas según la presente invención son las de fórmula (X) en la que uno de  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  es alquilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente *terc*-butilo o metilo, aún más preferiblemente metilo, y los otros tres residuos de  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  son cada uno hidrógeno.

Alternativamente, hidroquinonas preferidas según la presente invención son las de fórmula (X) en la que dos de  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  son cada uno alquilo que tiene de 1 a 20, preferiblemente de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente *terc*-butilo o metilo, aún más preferiblemente metilo, y los otros dos residuos de  $R^{49}$ ,  $R^{50}$ ,  $R^{51}$ ,  $R^{52}$  son cada uno hidrógeno.

5

En otra realización preferida,  $R^{49} = R^{50} = R^{51} = R^{52} = H$  en la fórmula (X).

Fenotiazinas que son particularmente útiles en la presente invención son las que presentan la estructura (XI):



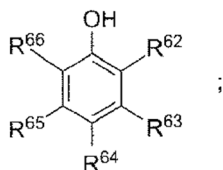
10 (XI)

donde  $R^*$ ,  $R^{54}$ ,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono.

15 En una realización preferida de la estructura (XI),  $R^*$  y un residuo de  $R^{54}$ ,  $R^{55}$ ,  $R^{56}$ ,  $R^{57}$ ,  $R^{58}$ ,  $R^{59}$ ,  $R^{60}$ ,  $R^{61}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, mientras que todos los otros residuos son hidrógeno.

20 En una realización preferida adicional,  $R^*$  y  $R^{55}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, mientras que  $R^{54} = R^{56} = R^{57} = R^{58} = R^{59} = R^{60} = R^{61} = H$ .

Antioxidantes fenólicos que son particularmente útiles en la presente invención son los que presentan la estructura (XII):



25 (XII)

donde

30  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$  se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono, arilo con de 6 a 12 átomos de carbono, un grupo bencilo,

y donde, adicionalmente, cada uno de  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$  también puede ser hidroxilo

35 donde opcionalmente uno o más átomos de hidrógeno del grupo arilo con de 6 a 12 átomos de carbono o el grupo bencilo están sustituidos con un residuo seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, halógeno, alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono.

En una realización preferida, los residuos  $R^{62}$ ,  $R^{63}$ ,  $R^{64}$ ,  $R^{65}$ ,  $R^{66}$  en la fórmula (XII) se seleccionan como sigue:

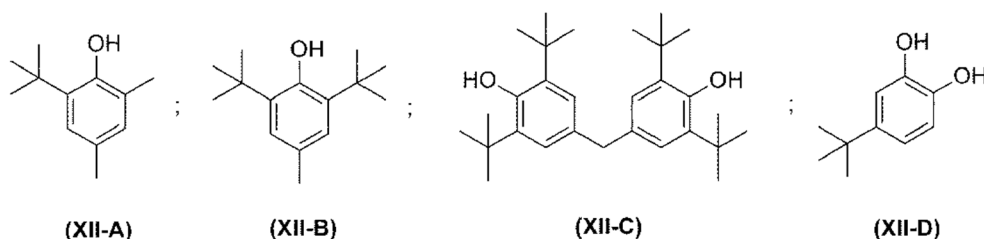
$$R^{63} = R^{65} = H;$$

40  $R^{62}$  y  $R^{66}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidroxilo, alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, más preferiblemente del grupo que consiste en hidroxilo, metilo, *terc*-butilo;

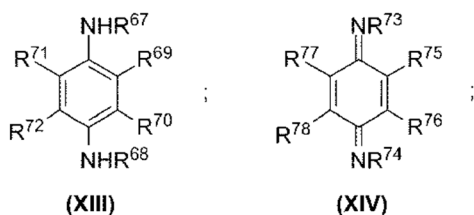
$R^{64}$  se selecciona del grupo que consiste en alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono, bencilo, donde opcionalmente uno o más átomos de hidrógeno del bencilo están sustituidos con un residuo seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, alquilo con de 1 a 6 átomos de carbono.

45 Antioxidantes fenólicos particularmente preferidos son los de las siguientes fórmulas (XII-A), (XII-B), (XII-C) y (XII-D):





*N,N'*-dialquil-*p*-fenilendiaminas que son particularmente útiles en la presente invención son las de la fórmula (XIII), mientras que *N,N'*-dialquil-*p*-benzoquinonadiimidas que son particularmente útiles en la presente invención son las de la fórmula (XIV):



donde

- 10  $R^{67}$ ,  $R^{68}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$  son cada uno independientemente alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono;
- $R^{69}$ ,  $R^{70}$ ,  $R^{71}$ ,  $R^{72}$ ,  $R^{75}$ ,  $R^{76}$ ,  $R^{77}$ ,  $R^{78}$  se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno;
- alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono;
- 15 -F; -Cl; -Br; -I; -OR<sup>79</sup>; donde R<sup>79</sup> es hidrógeno, alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono o arilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;
- donde los dos residuos  $R^{69}$  y  $R^{70}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,
- donde los dos residuos  $R^{71}$  y  $R^{72}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,
- donde los dos residuos  $R^{75}$  y  $R^{76}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático,
- donde los dos residuos  $R^{77}$  y  $R^{78}$  también pueden formar entre sí un ciclo aromático o alifático.
- 20 En una realización preferida de fórmula (XIII),  $R^{69} = R^{70} = R^{71} = R^{72} = H$ , mientras que  $R^{67} = R^{68} =$  un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono. Aún más preferiblemente en la fórmula (XIII),  $R^{69} = R^{70} = R^{71} = R^{72} = H$ , mientras que  $R^{67} = R^{68} =$  un grupo alquilo con de 1 a 10, o incluso de 1 a 6, átomos de carbono.
- 25 En una realización preferida de fórmula (XIV),  $R^{75} = R^{76} = R^{77} = R^{78} = H$ , mientras que  $R^{73} = R^{74} =$  un grupo alquilo con de 1 a 20 átomos de carbono. Aún más preferiblemente en la fórmula (XIV),  $R^{75} = R^{76} = R^{77} = R^{78} = H$ , mientras que  $R^{73} = R^{74} =$  un grupo alquilo con de 1 a 10, o incluso de 1 a 6, átomos de carbono.
- Preferiblemente, las membranas usadas en la PSU son diferentes de las usadas en la ISU. Aunque ambas membranas son membranas de OSN, las membranas usadas en la PSU tienen preferiblemente poros mayores y un flujo superior, mientras que las membranas usadas en la ISU tienen preferiblemente poros menores.
- 30 Membranas preferidas usadas en la unidad ISU son membranas de nanofiltración que tienen un límite de peso molecular de 150 a 900 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol.
- 35 En caso de que también se use separación con membranas dentro de la PSU, las membranas usadas son preferiblemente membranas que tienen un límite de peso molecular de 0,5 a 5 kDa.

La al menos una membrana selectiva según la presente divulgación se puede formar a partir de cualquier material polimérico o cerámico que proporcione una capa de separación capaz de separar los inhibidores deseados o un compuesto polimérico u oligomérico de al menos un disolvente. Por ejemplo, la al menos una membrana selectiva puede estar formada por o comprender un material elegido de materiales poliméricos adecuados para fabricar membranas de microfiltración, ultrafiltración, nanofiltración u ósmosis inversa, incluyendo polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), polisulfona, polietersulfona, poliacrilonitrilo, poliamida, poliimida, poliamidoimida, polieterimida, acetato de celulosa, polianilina, polipirrol, polieteretercetona (PEEK), polibencimidazol, y mezclas de los mismos. La al menos una membrana selectiva se puede elaborar mediante cualquier técnica conocida en la especialidad, incluyendo sinterización, estiramiento, grabado de surcos, percolación en plantilla, polimerización interfacial o inversión de fases.

En al menos una realización preferida, la al menos una membrana selectiva se puede reticular o tratar a fin de mejorar su estabilidad en la corriente de procesamiento. Por ejemplo, se puede hacer una mención no limitativa a las membranas descritas en el documento GB2437519, cuyos contenidos se incorporan en la presente mediante referencia.

En al menos una realización preferida, la al menos una membrana selectiva es un material compuesto que comprende un soporte y una capa delgada, no porosa, selectivamente permeable. La capa delgada, no porosa, selectivamente permeable puede estar formada, por ejemplo, por o comprender un material elegido de elastómeros basados en polisiloxano modificados incluyendo elastómeros basados en polidimetilsiloxano (PDMS), elastómeros basados en dieno de etileno-propileno (EPDM), elastómeros basados en polinorborneno, elastómeros basados en polioctenámico, elastómeros basados en poliuretano, elastómeros basados en caucho de butadieno y nitrilobutadieno, caucho natural, elastómeros basados en caucho butílico, elastómeros basados en policloropreno (neopreno), elastómeros de epiclorhidrina, elastómeros de poliacrilato, elastómeros basados en polietileno, polipropileno, politetrafluoroetileno (PTFE), poli(difluoruro de vinilideno) (PVDF), bloque de poliéter-amidas (PEBAX), elastómeros de poliuretano, poliéter reticulado, poliamida, polianilina, polipirrol, y mezclas de los mismos.

En otra realización preferida, la al menos una membrana selectiva se prepara a partir de un material inorgánico tal como, por ejemplo, carburo de silicio, óxido de silicio, óxido de circonio, óxido de titanio y zeolitas, usando cualquier técnica conocida por los expertos en la especialidad tal como sinterización, percolación o procesamiento de sol-gel.

En una realización preferida adicional, la al menos una membrana selectiva comprende una membrana polimérica con matrices orgánicas o inorgánicas dispersadas en forma de sólidos en polvo presentes en cantidades de hasta 20% en peso de la membrana polimérica. Las matrices de tamices moleculares carbonados se pueden preparar mediante la pirólisis de cualquier material adecuado como el descrito en la Patente de EE. UU. N° 6.585.802. Zeolitas como las descritas en la Patente de EE. UU. N° 6.755.900 también se pueden usar como una matriz inorgánica. Se pueden usar óxidos metálicos, por ejemplo, dióxido de titanio, óxido de cinc y dióxido de silicio, tales como los materiales disponibles de Evonik Industries AG (Alemania) bajo sus marcas comerciales AEROSIL y ADNANO. También se pueden usar óxidos metálicos mixtos tales como mezclas de óxidos de cerio, circonio y magnesio. En al menos una realización, las matrices serán partículas menores de alrededor de 1,0 micras de diámetro, por ejemplo menores de alrededor de 0,1 micras de diámetro, tales como menores de alrededor de 0,01 micras de diámetro.

En al menos una realización, la al menos una membrana selectiva comprende dos membranas. En otra realización, la al menos una membrana selectiva comprende tres membranas.

Lo más preferiblemente, se usan en esta invención membranas de nanofiltración de disolventes del tipo de inversión de fase (p. ej., producidas a partir de soluciones impurificadas con poliimida) o el tipo revestido con caucho (p. ej., revestido con compuestos de caucho tales como silicona y derivados) o del tipo de material compuesto de película delgada (p. ej., con una capa separadora generada a través de polimerización interfacial).

Membranas particularmente preferidas de la presente invención son membranas de poliimida, elaboradas de forma particularmente preferida de P84 (N° CAS 9046-51-9) y P84HT (N° CAS 134119-41-8) y/o combinaciones de las mismas y/o combinaciones que comprenden una o ambas de dichas poliimidias. En realizaciones preferidas, las membranas de poliimida están reticuladas según el documento GB2437519. Para evitar largas repeticiones de texto, el contenido del documento GB 2437519 se incorpora con la presente mediante referencia a la descripción de la presente solicitud como un todo. También se prefieren en particular en la presente invención membranas de poliimida revestidas orgánicas, de forma particularmente preferida elaboradas de las susodichas membranas P84 y/o P84HT reticuladas o no reticuladas. Se han alcanzado muy buenos resultados con membranas de poliimida revestidas reticuladas o no reticuladas, especialmente elaboradas de P84 y/ P84HT y/o mezclas de las mismas, en donde el revestimiento comprende acrilatos de silicona. Acrilatos de silicona preferidos particulares para revestir las membranas se describen en los documentos US 6368382, US 5.733.663, JP 62-136212, P 59-225705, DE 102009047351 y en el documento EP 1741481 A1. Para evitar largas repeticiones, los contenidos de ambas publicaciones de patente se incorporan mediante referencia a la presente solicitud. Son parte de la descripción y en particular de las reivindicaciones de la presente invención. La más preferida es una combinación de las poliimidias especialmente preferidas mencionadas anteriormente con los acrilatos de silicona reivindicados en el documento DE

102009047351 y en el documento EP 1741481 A1. Estas combinaciones son parte de la reivindicación de la presente invención.

Para disolventes apróticos polares, disolventes polares y mezclas de agua/disolvente, las más preferidas son membranas según el documento GB2437519. Estas membranas están disponibles bajo la marca comercial DuraMem® de Evonik Membrane Extraction Technology, Reino Unido. Para disolventes más apolares y disolventes apolares, se prefieren especialmente PuraMem® 280 y las membranas modificadas con acrilato de silicona según los documentos DE102009047351 y EP 1741481 A1, en particular elaboradas de P84 (N° CAS 9046-51-9) y P84HT (N° CAS 134119-41-8) o combinaciones de las mismas o combinaciones que comprenden una o ambas de dichas poliimidas.

Los ejemplos presentados posteriormente están destinados a entender mejor la invención. No limitan en absoluto el alcance de la presente invención.

### Ejemplo 1: Tamizado con Membranas - Separación Inhibidor/Retardador

En el método de la invención, es posible aplicar las membranas de nanofiltración de disolventes orgánicos (OSN) en diversos puntos dentro del procedimiento de producción de monómero reactivo, por ejemplo en la ISU o en la PSU. Se seleccionaron varias membranas de diferentes tipos, así como un número de compuestos inhibidores, a fin de obtener una visión general de qué combinaciones pueden proporcionar los mejores valores de rechazo y flujo para un procedimiento viable.

Para los propósitos de esta prueba de tamizado, se seleccionó tolueno como el sistema disolvente para proporcionar un "mimético" de estireno debido a los problemas de manejo y polimerización potencial cuando se usa estireno en el equipo de nanofiltración de uso general (es decir no diseñado específicamente para manejar monómeros reactivos).

Se seleccionaron para este experimento de tamizado cinco membranas de OSN fabricadas por Evonik Membrane Extraction Technology (Londres, Reino Unido):

(i) PuraMemTM280 - una membrana asimétrica homogénea basada en poliimida de límite de peso molecular nominal de 280 Da;

(ii) PuraMemTM S600 - una membrana compuesta con una capa de separación de silicona de límite de peso molecular nominal de 600 Da;

(iii) PuraMemTM XP3 - una membrana compuesta con una capa de separación de silicona de límite de peso molecular nominal de 350 Da;

(iv) PuraMemTM XP4 - una membrana compuesta con una capa de separación de silicona de límite de peso molecular nominal de 330 Da;

(v) PuraMemTM XP3 - una membrana compuesta con una capa de separación de silicona de límite de peso molecular nominal de <250 Da;

Se proporcionaron para los ensayos una mezcla de inhibidor de meturo de quinona (abreviada como "mezcla **AB**" posteriormente en la presente) y un compuesto retardador ("DNBP"):

La mezcla de inhibidor de meturo de quinona "**AB**" tiene la fórmula general (IV) en la que  $R^{12} = R^{13} = \text{terc-butilo}$ ; y en la que  $R^{11} = -O-R^{14}$ , en donde  $R^{14}$  es alquilo según se define anteriormente.

DNBP como un retardador de la polimerización (DNBP = 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol).

El equipo usado para los experimentos de tamizado con membrana era un aparato de filtración de flujo cruzado METcell (Evonik Membrane Extraction Technology Ltd., Londres, R. U.) como el mostrado esquemáticamente en la Figura 5. El sistema de flujo cruzado METcell consistía en un recipiente de alimentación de 800 ml de capacidad y un circuito de recirculación bombeado a través de cuatro a seis celdillas de flujo cruzado conectadas en serie (la Figura 5 muestra el sistema configurado para cuatro celdillas de flujo cruzado). Muestras circulares de la membrana o las membranas seleccionadas para la prueba se pusieron en cada celdilla de flujo cruzado. La mezcladura de líquidos en las celdillas de flujo cruzado se generó mediante el flujo procedente de la bomba de circulación (se usa con este propósito una bomba de engranajes): El flujo de líquido entra en cada celdilla de flujo cruzado tangencialmente hasta la superficie de la membrana en el diámetro externo del disco de membrana y seguía un patrón de flujo helicoidal hasta un punto de descarga en el centro de la celdilla/el disco de filtración. Los discos de

membrana de nanofiltración se acondicionaron con tolueno a una presión aplicada de 30 bar y una temperatura del sistema de 30°C hasta que se obtenía un flujo constante, para asegurar que cualesquiera conservantes/agentes acondicionadores se eliminaran por lavado de la membrana, y se obtenía una compactación máxima de la membrana. La presión aplicada se proporcionó a partir de un suministro de alta presión de nitrógeno gaseoso.

Una vez que se completaba en procedimiento de acondicionamiento, el sistema se drenó y el tolueno se reemplazó por la solución de prueba de inhibidor. Se añadieron a tolueno 4000 ppm (v/v) de cada composición de inhibidor para generar las soluciones de prueba. Se debe tener cuidado de no permitir que las membranas se sequen durante el procedimiento de drenaje.

A continuación, la mezcla de prueba de inhibidor se impregnó a través de cada disco de membrana acondicionado a una presión aplicada de 30 bar y una temperatura del sistema de 30°C durante 4 horas. El líquido que impregnaba las membranas se recogió y se bombeó de nuevo al recipiente de alimentación usando una bomba de HPLC. Esto mantiene un volumen constante y una concentración de muestra constante dentro del equipo de filtración. Se recogieron muestras de soluciones de permeado de alimentación y retenido para análisis.

La concentración de inhibidor se midió usando cromatografía de gases. El método era como sigue:

a. Cromatografía de gases capilar con detector de FID (p. ej. Agilent 6850 o equivalente)

b. Columna - Agilent HP-5 (30 m de largo, x 0,25 mm de diámetro x 0,25 micras de grosor de la película) o equivalente

c. Programa de temperaturas de la columna

100°C durante 10 minutos

Aumento a 10°C/min hasta 180°C

Mantenimiento a 180°C durante 10 minutos

d. Temperatura del inyector - 250°C

e. Temperatura del detector - 300°C

f. Gas soportado - helio, 1 ml/min

g. Volumen de inyección - 1 µl

El tiempo de retención de los compuestos inhibidores se confirmó usando patrones de los componentes individuales.

Se realizaron dos experimentos de tamizado. En la primera prueba, véase la Tabla 1, se probó DNBP. La mezcla "AB" se probó en un experimento separado, véase la Tabla 2.

Tabla 1: Solución de alimentación 1 (DNBP) - resultados de rendimiento de las membranas

Membrana	Flujo	DNBP
PM 280	60 LMH	66%
PMS 600	76 LMH	42%
XP3	138 LMH	44%
XP4	107 LMH	48%
XP5	11,5 LMH	69%

Tabla 2: Solución de alimentación 2 ("AB") - resultados de rendimiento de las membranas

Membrana	Flujo	Rechazo de "AB"	
		Compuesto A*	Compuesto B*
PM 280	85 LMH	86%	93%
PMS 600	73 LMH	52%	58%
XP3	100 LMH	60%	66%
XP4	82 LMH	58%	65%
XP5	8,6 LMH	80%	85%

\* - Están presentes dos picos en el cromatograma para "AB", y ambos se cuantificaron individualmente.

5

Los datos de las Tablas 1 y 2 indican lo siguiente:

La formulación inhibidora "AB" es la composición mejor rechazada con todas las membranas probadas;

La membrana PM280 mostraba el mejor rendimiento global (observando tanto el flujo como el rechazo) para la recuperación de inhibidor; el rechazo de "AB" es tan alto como 93% con PM280.

10 El DNBP de la formulación retardadora muestra un rechazo de 66% con PM280, indicando que es recuperable mediante OSN

El rechazo de inhibidores se incrementa a medida que disminuye el límite de peso molecular para la serie de membranas XP

### Ejemplo 2: Tamizado con Membranas - Estireno oligomérico y polimérico

15 En algunas realizaciones del procedimiento de la invención, además de separar inhibidor de monómero en una ISU, también puede ser ventajoso retirar especies oligoméricas o poliméricas del sistema monómero/inhibidor dentro de una PSU antes de separar el inhibidor del monómero. Esto podría permitir usar membranas de OSN en configuraciones del procedimiento que bien reemplacen o bien descongestionen un "calderín de alquitrán" convencional (es decir, una columna de destilación usada en enfoques convencionales para retirar las especies oligoméricas/poliméricas residuales de alto punto de ebullición).

20

A modo de ejemplo representativo, se seleccionó estireno oligomérico según está ya disponible de compañías tales como Agilent y se puede analizar a través de técnicas de HPLC o GPC. Se usaron en estas pruebas patrones de peso molecular medio 580 g/mol y 1.000 g/mol de Agilent (números de pieza PL2012-2001 y PL2012-3001).

25

Se seleccionaron PuraMem™ S600 y PuraMem™280 para la evaluación con estireno oligomérico ya que de media ofrecen los valores de rechazo más alto y más bajo de todas las membranas probadas en el Ejemplo 1 (véanse las Tablas 1 y 2).

30

El protocolo experimental era el mismo que el Ejemplo 1, excepto que la solución de prueba consistía en 1 g/l de dímero de *a*-metilestireno (Sigma-Aldrich, Reino Unido) y 2 g/ de cada patrón de oligómero de estireno disuelto en tolueno. La concentración de cada oligómero de estireno se determinó usando el método de HPLC descrito en See Toh y cols., (Journal of Membrane Science, 291(1-2) (2007), 120-125).

35

Las curvas de rechazo frente a peso molecular para PM280 y PM S600 se muestran en la Figura 6. Se puede observar claramente que para ambas membranas se alcanzan altos rechazos con pesos moleculares por encima de 700 g/mol.

40

La membrana ideal para el rechazo de oligómeros/polímeros en una PSU tendría un alto (>90%) rechazo de especies oligoméricas/poliméricas, y bajo rechazo de inhibidor. Basándose en estos criterios, PM S600 es viable para esta separación en una PSU.

Los ejemplos junto con la información proporcionada en la descripción permiten a un experto en la técnica ajustar el procedimiento a otras secuencias de operaciones de una unidad y otros monómeros reactivos.

Descripción de las Figuras:

- Figura 1: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 5      Figura 2a: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de separación de polímeros, que permite separar y extraer polímeros y/u oligómeros del aparato/procedimiento, se dispone aguas arriba de la unidad de separación de inhibidor. (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 10     Figura 2b: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor y, en comparación con la disposición alternativa de la Figura 2a, de la unidad de separación de polímeros que permite separar y extraer polímeros y/u oligómeros del aparato desde la corriente de RM 2 (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 15     Figura 3: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de purificación primaria y una unidad de separación de monómeros reactivos se disponen aguas arriba de una unidad de separación de inhibidor (orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 20     Figura 4a: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de purificación primaria, una unidad de separación de polímeros y una unidad de separación de monómeros reactivos se disponen aguas arriba de la unidad de separación de inhibidor (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 25     Figura 4b: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de purificación primaria y una unidad de separación de monómeros reactivos se disponen aguas arriba y una unidad de separación de polímeros aguas abajo de la unidad de separación de inhibidor (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 30     Figura 4c: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de purificación de monómero reactivo y una unidad de separación de polímeros están dispuestas aguas abajo de la unidad de purificación primaria y aguas arriba de la unidad de separación de inhibidor (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura). La corriente de RM 2, que podría comprender monómeros reactivos, se recicla a la RMSU. Los polímeros y oligómeros se extraen a través de la corriente residual de polímeros/oligómeros.
- 35
- Figura 4d: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con reciclado de inhibidor. Una unidad de separación de monómeros reactivos y una unidad de separación de polímeros están dispuestas aguas abajo de la unidad de purificación primaria y aguas arriba de la unidad de separación de inhibidor. La corriente de inhibidor se recicla y la corriente de RM 2 se extrae o se procesa adicionalmente. Preferiblemente, la PPU y/o RMSU son dispositivos de destilación en esta realización (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 40
- Figura 4e: Aparato y procedimiento para la producción de monómeros reactivos con unidad de separación de inhibidor dispuesta aguas abajo de la unidad de separación de monómeros reactivos. La corriente de inhibidor se recicla y la corriente de RM 2 se extrae o se procesa adicionalmente. Preferiblemente, la PPU y/o RMSU son dispositivos de destilación en esta realización (Orificio de alimentación de inhibidor no mostrado en la Figura).
- 45
- 50     Figura 5: Aparato de filtración de flujo cruzado como el usado en los ejemplos.
- Figura 6: Resultados del Ejemplo 2.

## REIVINDICACIONES

### 1. Aparato para la producción de monómeros reactivos que comprende

a. una unidad de purificación primaria "PPU", que separa una corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos en una "corriente de RM 1", enriquecida en monómeros reactivos, y una "corriente agotada en RM", agotada en monómero reactivo, en donde enriquecido significa que la concentración del monómero reactivo en la corriente de RM 1 es superior que en la corriente de alimentación de la PPU y agotado significa que la concentración del monómero reactivo en la corriente agotada en RM es inferior que en la corriente de alimentación de la PPU, y

b. al menos un orificio de alimentación de inhibidor, dispuesto aguas arriba de la PPU, en la PPU o dentro de la PPU,

caracterizado por que

también comprende

c. una unidad de separación de inhibidor "ISU", que separa la corriente de RM 1 o una corriente de RM 1 modificada intermedia en una "corriente de RM 2", enriquecida en el monómero reactivo, y una "corriente de inhibidor", enriquecida en inhibidores y agotada en monómeros reactivos, en donde enriquecido significa que la concentración de monómeros reactivos en la corriente de RM 2, respectivamente que la concentración de inhibidores en la corriente de inhibidor, es superior que en la corriente de alimentación de la ISU

y

por que el aparato de la presente invención está diseñado de modo que la "corriente de inhibidor" se recicla al al menos un orificio de alimentación de inhibidor, y la ISU es una unidad de separación con membranas en donde las membranas usadas son membranas de nanofiltración de OSN que tienen un límite de peso molecular de 150 a 900 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol.

### 2. Aparato según la reivindicación 1

caracterizado por que

comprende además una unidad de separación de polímeros "PSU", que preferiblemente es una unidad de separación con membranas, en donde las membranas usadas son membranas con un límite de peso molecular de 500 a 1000 Da o de 1 a 5 kDa, que produce una "corriente residual de polímeros/oligómeros" y una segunda corriente, agotada en polímeros y/u oligómeros, en comparación con la corriente de alimentación de la PSU.

### 3. Aparato según la reivindicación 2,

caracterizado por que

- el aparato está diseñado de modo que la corriente residual de polímeros/oligómeros se pueda retirar del aparato

y/o

- por que el aparato está diseñado de modo que la PSU se pueda apagar y encender durante el funcionamiento del aparato.

### 4. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,

caracterizado por que

el aparato comprende además una unidad de separación de monómeros reactivos "RMSU", que separa la cantidad principal de monómeros reactivos de su corriente de alimentación para producir una "corriente de RM 2b" y que además produce "corriente residual de RM", agotada en monómeros reactivos en comparación con la corriente de alimentación de la RMSU.

5. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes,  
caracterizado por que

- la corriente de RM 1 se alimenta a la RMSU o

5           - la corriente de RM 1 se alimenta a una PSU y la corriente agotada en polímero de la PSU se alimenta a la RMSU o la ISU

6. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5,  
caracterizado por que

10           - la corriente residual de RM se alimenta a la ISU

o

- la corriente residual de RM se alimenta a una PSU y por que la corriente agotada en polímero y/u oligómero de la PSU se alimenta a la ISU.

15           7. Aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 4 o 6,  
caracterizado por que

- la corriente de RM 2 se recicla a la RMSU o se procesa adicionalmente o se extrae,

o

20           - la corriente de RM 2 se alimenta a una PSU y por que la corriente agotada en polímero y/u oligómero de la PSU se recicla a la RMSU.

8. Procedimiento para la producción de monómeros reactivos que comprende las siguientes etapas

I. separar una corriente de alimentación que comprende monómeros reactivos dentro de una PPU para obtener una corriente de RM 1 y una corriente agotada en RM.

25           II. añadir al menos un inhibidor a una corriente de procesamiento o un dispositivo usado en el procedimiento durante, antes o después de la etapa I a través de al menos un orificio de alimentación de inhibidor,

caracterizado por que comprende la etapa

III. separar la corriente de RM 1 o una corriente de RM 1 modificada intermediamente, en una "corriente de RM 2" y una "corriente de inhibidor" dentro de una ISU,

30           y por que

• la corriente de inhibidores obtenida de la ISU se recicla a al menos un orificio de alimentación de inhibidor

• se usa una unidad de separación con membranas como ISU en donde las membranas usadas son membranas de nanofiltración de OSN que tienen un límite de peso molecular de 150 a 900 g/mol, preferiblemente de 150 a 500 g/mol.

35           9. Procedimiento según la reivindicación 8,

caracterizado por que el procedimiento comprende además las etapas

IV. separar oligómeros y/o polímeros del procedimiento con una PSU", que preferiblemente es una unidad de separación con membranas, en donde las membranas usadas son membranas con un límite de peso



molecular de 500 a 1000 Da o de 1 a 5 kDa, que produce una "corriente residual de polímeros/oligómeros" y una segunda corriente, agotada en polímeros y/u oligómeros, en comparación con la corriente de alimentación de la PSU.

y/o

5 V. separar monómeros reactivos del procedimiento con una RMSU.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que

• los polímeros y/u oligómeros separados con la PSU se extraen del aparato

y/o

10 • por que la PSU se enciende o apaga durante el funcionamiento del aparato, si el contenido de polímero y/u oligómero en al menos una corriente de procesamiento o dispositivo supera un valor especificado.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10,

caracterizado por que las etapas del procedimiento se llevan a cabo en la siguiente secuencia:

i. II, I, III, o

15 ii. II, I, III, IV, o

iii. II, I, IV, III, o

iv. II, I, V, III, o

v. II, I, IV, V, III, o

vi. II, I, V, IV, III, o

20 vii. II, I, V, III, IV

12. Procedimiento según las reivindicaciones precedentes

caracterizado por que

25 los inhibidores se añaden durante la etapa II para alcanzar una concentración en una corriente de procesamiento aguas arriba de la ISU de 1 - 100000 partes por millón.

13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12

caracterizado por que

30 los monómeros reactivos se seleccionan del grupo que consiste en estireno, ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, etileno y propileno

y/o

35 los inhibidores se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilaminas, oximas, radicales nitroxilo estables estéricamente impedidos, inhibidores de meturo de quinona, compuestos nitroaromáticos, compuestos nitrosoaromáticos, benzoquinonas, hidroquinonas, fenotiazinas, antioxidantes fenólicos, *N,N*-dialquil-*p*-fenilendiaminas, *N,N*-dialquil-*p*-benzoquinonadiimidas.

40 14. Uso de un aparato según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, para tratar una corriente de materia prima de monómero reactivo que comprende al menos un monómero reactivo seleccionado del grupo que consiste en estireno, ácido (met)acrílico y ésteres de ácido (met)acrílico, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, cloropreno, acetato de vinilo, etileno y propileno.

Figura 1:

Dosificación de  
inhibidor a través  
del orificio de alimentación  
de inhibidor

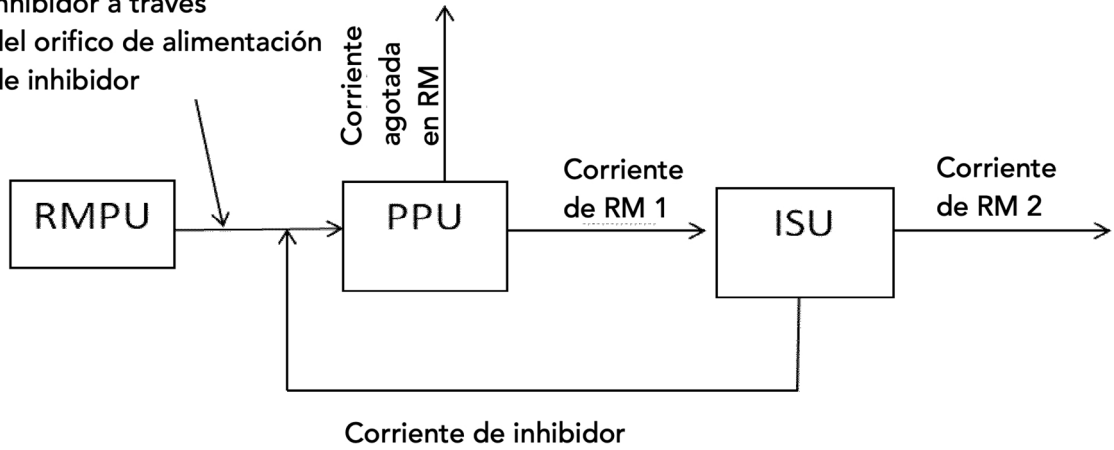


Figura 2a:

Dosificación de  
inhibidor a través  
del orificio de alimentación  
de inhibidor

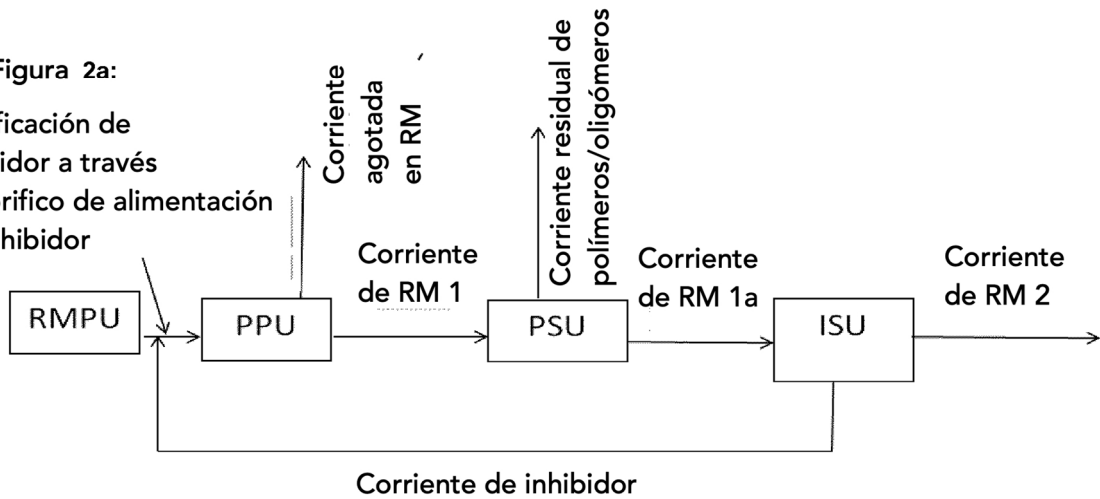


Figura 2b:

Dosificación de  
inhibidor a través  
del orificio de alimentación  
de inhibidor

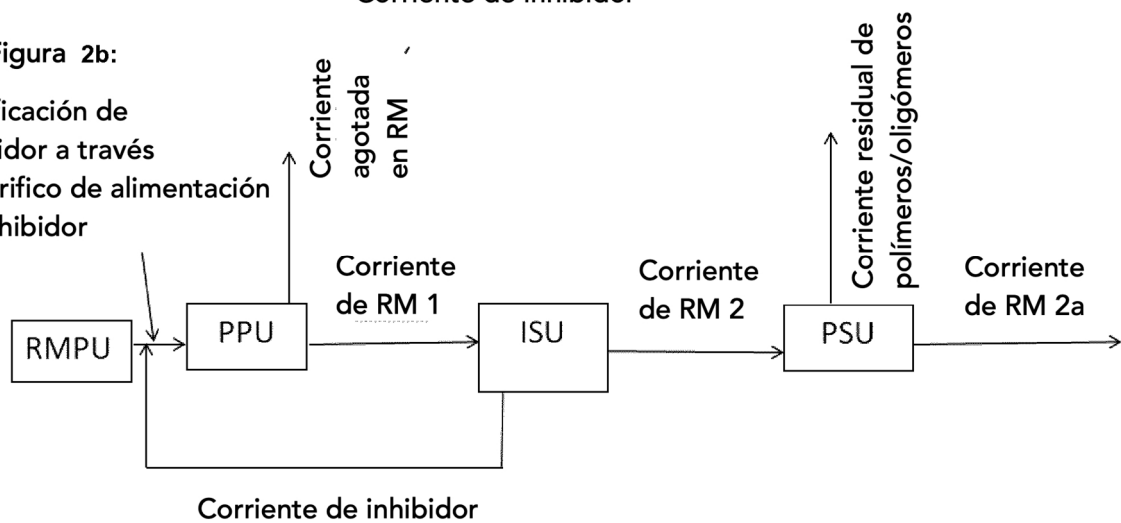


Figura 3:

Dosificación de inhibidor a través del orificio de alimentación de inhibidor

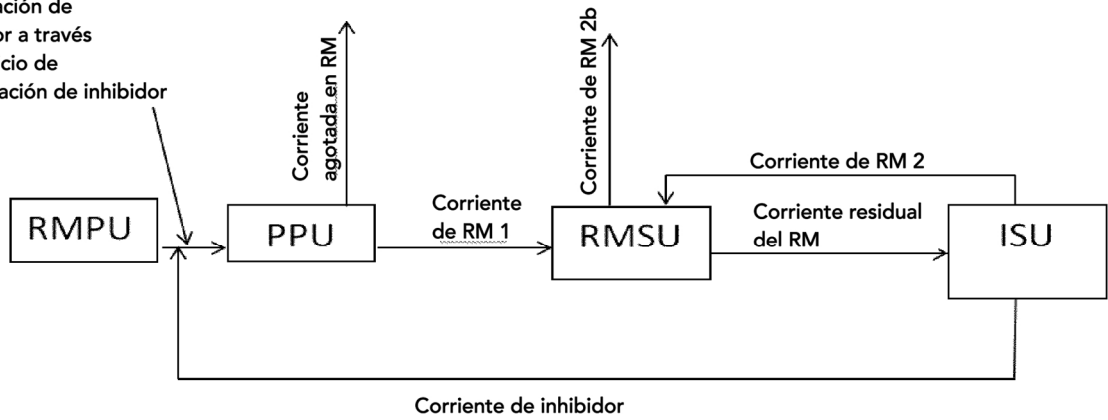


Figura 4a:

Dosificación de inhibidor a través del orificio de alimentación de inhibidor

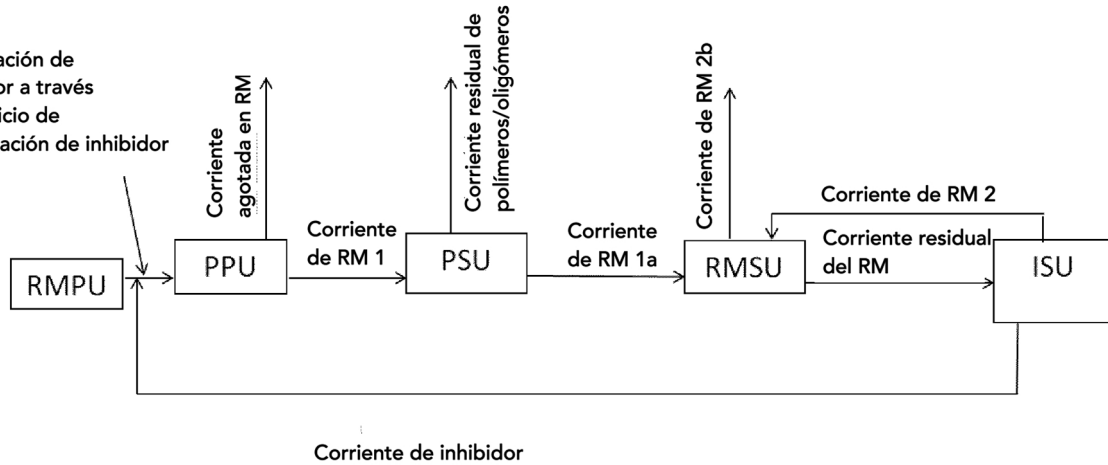


Figura 4b:

Dosificación de inhibidor a través del orificio de alimentación de inhibidor

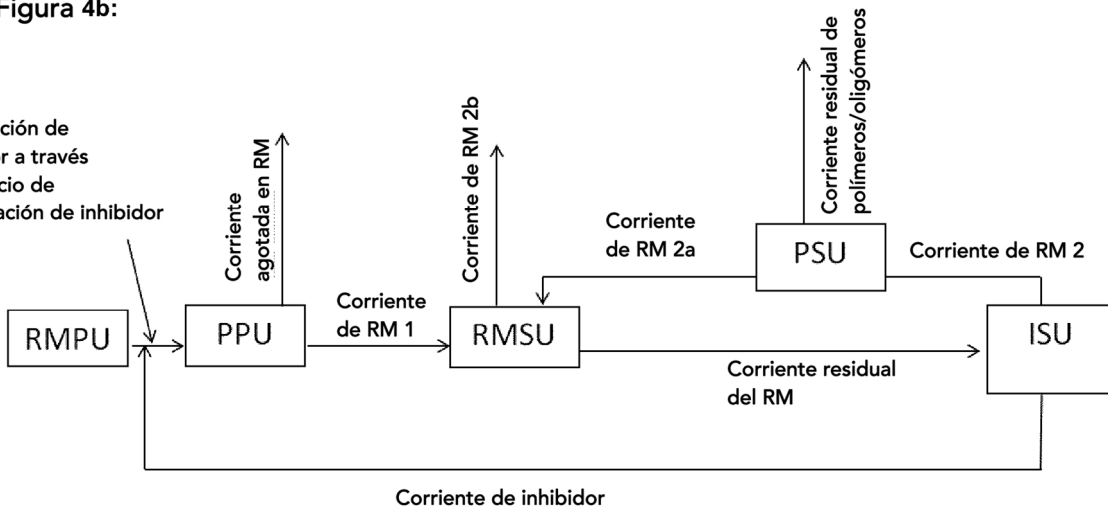


Figura 4c:

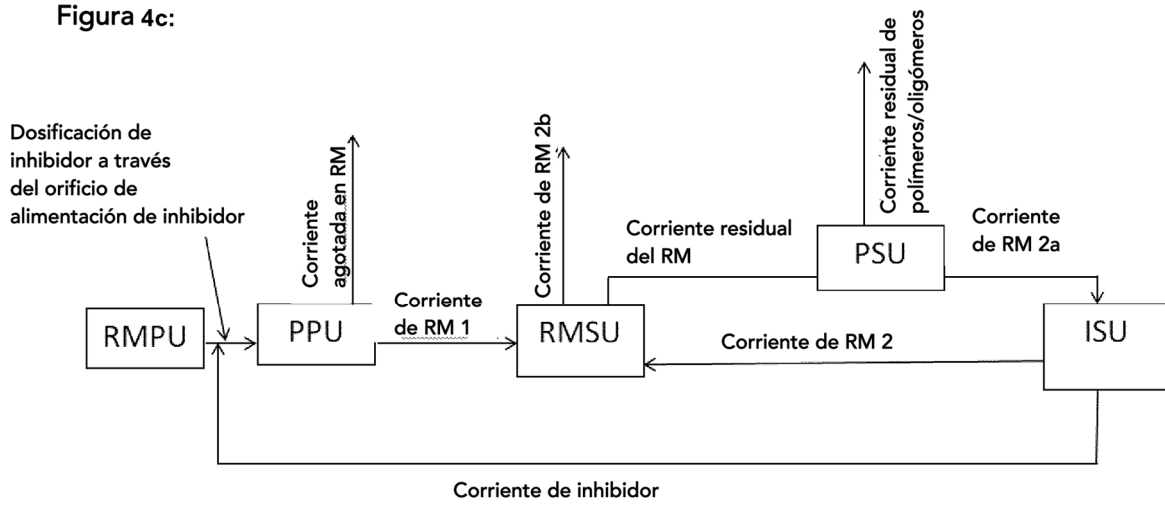


Figura 4d:

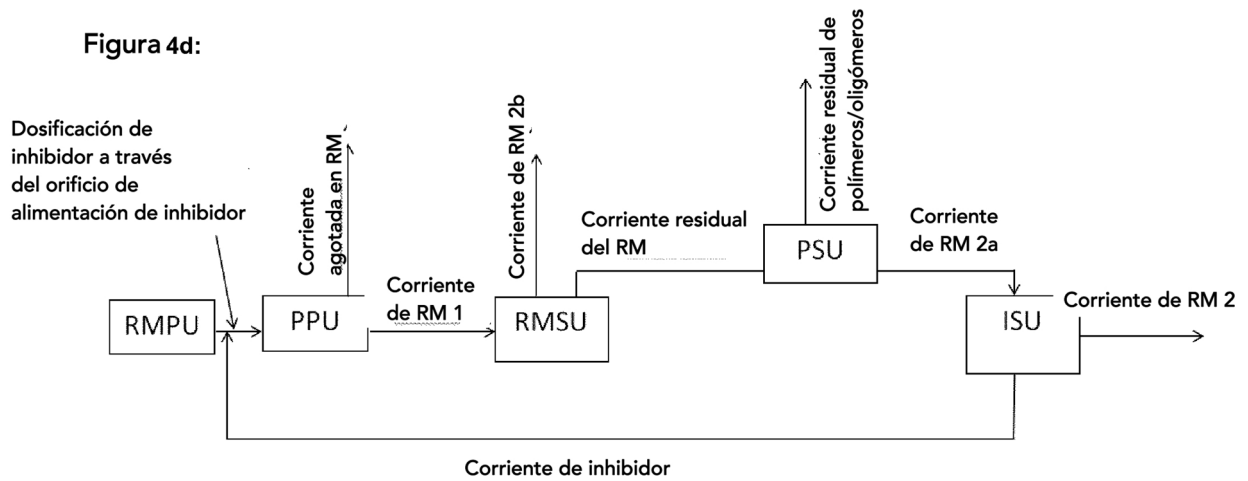


Figura 4e:

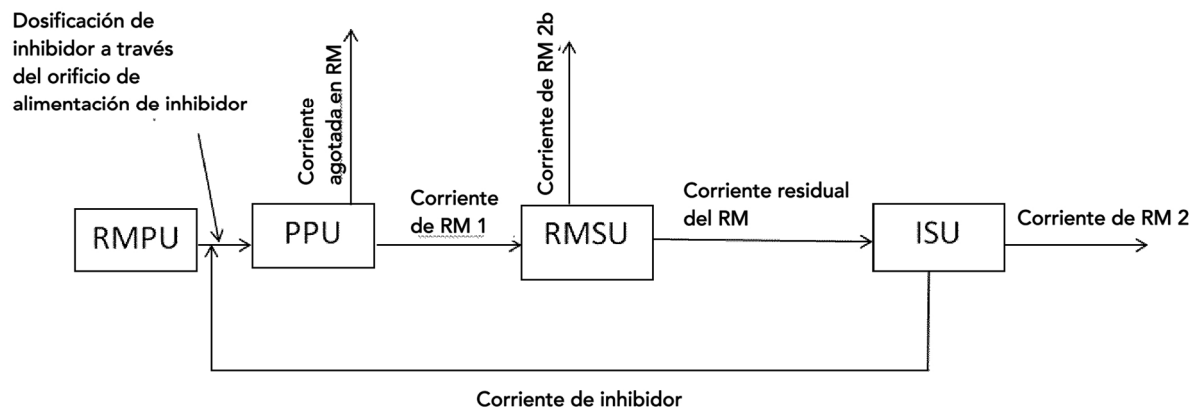


Figura 5:

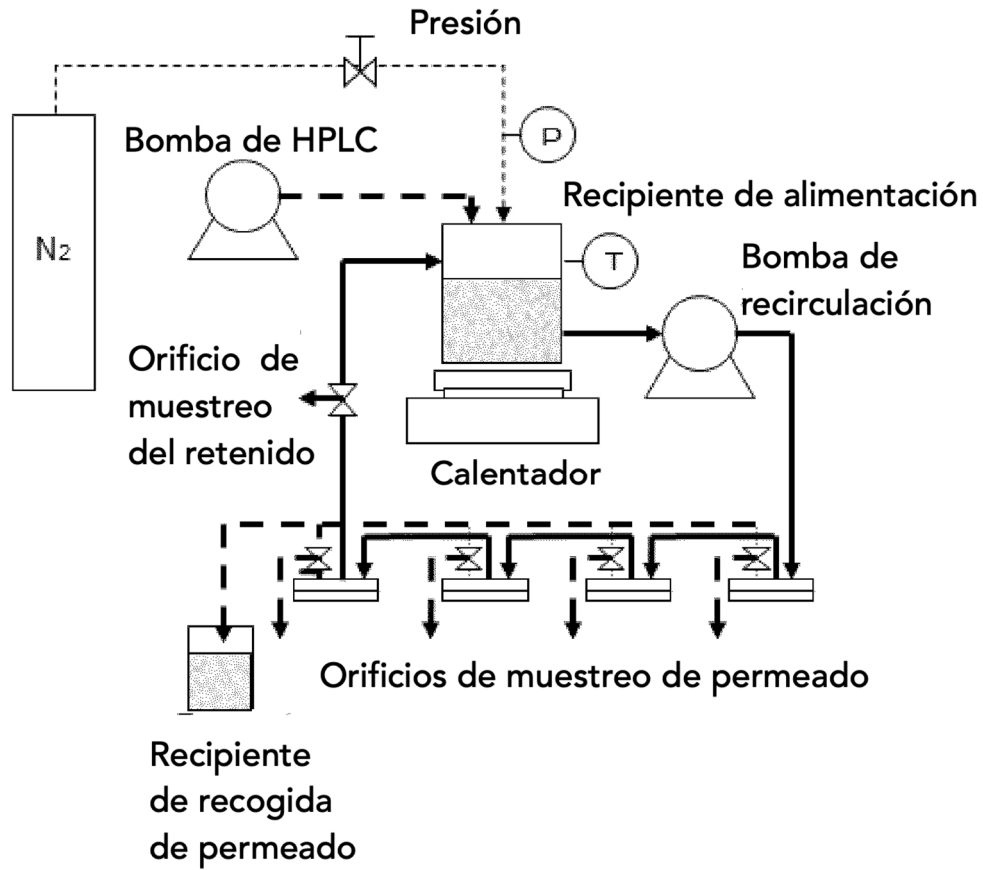


Figura 6:

