

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 217**

51 Int. Cl.:

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.06.2016 PCT/EP2016/063796**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016 WO16202883**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.06.2016 E 16729265 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 3310819**

54 Título: **Composición para la terminación inmediata de una polimerización por radicales**

30 Prioridad:

17.06.2015 DE 102015211083
17.06.2015 US 201562180625 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2020

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE

72 Inventor/es:

MARGUERRE, ANN-KATHRIN;
RAITH, CHRISTIAN;
KUJAT, CHRISTOF;
MARTIN, FRIEDRICH-GEORG;
BADINE, DAHER MICHAEL;
GEYER, KAROLIN;
SCHAEFER, ANSGAR;
NESTLE, NIKOLAUS;
CETINKAYA, MURAT;
SCHREINER, EDUARD;
WEILER, REINER y
ZUROWSKI, PETER

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 745 217 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

Composición para la terminación inmediata de una polimerización por radicales

5 La invención se refiere a una composición para la terminación inmediata de una polimerización por radicales, a su uso para la estabilización de monómeros polimerizables por radicales frente a la polimerización por radicales y a un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones por radicales.

10 La polimerización prematura de monómeros acrílicos en el sentido de una reacción incontrolada puede conducir a la evaporación de los monómeros debido a la gran entalpía de reacción. Debido al aumento de presión relacionado con ello, por ejemplo, los contenedores de almacenamiento pueden explotar y encender los vapores resultantes a este respecto, de modo que en un evento tal, puede producirse la explosión. Esto lleva al riesgo de personas, bienes materiales y el medio ambiente. El ácido acrílico ha de clasificarse como especialmente crítico desde el punto de vista de la tecnología de seguridad, dado que presenta una alta entalpía de reacción específica debido a la gran densidad de monómeros de vinilo y se evapora fácilmente con un punto de ebullición de 141 °C durante la reacción incontrolada. Una posibilidad de terminar la reacción incontrolada que comienza, es la adición de inhibidores al sistema de polimerización.

15 Por la solicitud de patente alemana DE 100 36 959 A1 se conoce el uso de inhibidores, tales como hidroquinona, hidroquinonamonometil éter, p-benzoquinona, p-nitrosfenol (PNP), fenotiazina (PTZ), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetra-metil-1-oxil-piperidina (OH-Tempo) o azul de metileno para la estabilización de ácido acrílico y ácido metacrílico frente a la polimerización por radicales indeseada.

20 Las fenotiazinas son inhibidores efectivos de la polimerización por radicales. No obstante, las fenotiazinas presentan una solubilidad muy baja en disolventes comunes. El uso de soluciones altamente diluidas es sin embargo desventajoso en caso de emergencia, cuando tienen que introducirse grandes cantidades de inhibidor en poco tiempo.

25 El documento EP 2017293 A1 divulga mezclas que contienen un inhibidor de la polimerización por radicales y un líquido iónico, y su uso para la estabilización de monómeros polimerizables por radicales. Aunque los líquidos iónicos presentan un alto poder de disolución para las fenotiazinas, la alta viscosidad de las soluciones es desventajosa para la rápida mezcla en monómeros en caso de emergencia.

El documento WO 99/21893 divulga un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones por radicales mediante la adición de una solución que contiene fenotiazina, cuyo disolvente se compone en al menos el 50% de su peso de una N-alquilpirrolidona. Es deseable disponer de disolventes alternativos dado que las N-alquilpirrolidonas, tales como, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP), se clasifican como toxicológicamente cuestionables.

30 La invención se basa en el objetivo de proporcionar una composición para detener rápidamente una polimerización por radicales, que presenta una alta concentración de inhibidor y una viscosidad apropiada y cuyo sistema de disolvente es inerte frente a monómeros tales como ácido acrílico.

El objetivo se consigue mediante una composición que comprende a) un inhibidor de la polimerización por radicales seleccionado de fenotiazinas, b) un disolvente aprótico y c) un líquido iónico.

35 La invención se refiere además a un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones por radicales, en el que la composición mencionada anteriormente se añade a un sistema de polimerización por radicales.

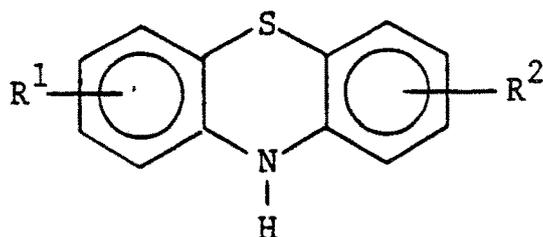
40 La composición de acuerdo con la invención preferentemente no contiene ningún inhibidor no disuelto a lo largo de un intervalo de temperatura de 0 a 40 °C. Preferentemente está presente en una sola fase (a presión normal) a lo largo de un intervalo de temperatura de 0 a 40 °C, es decir, como mezcla homogénea sin separación de fases. Sin embargo, también puede encontrarse en forma de sistemas líquidos de dos fases.

La composición de acuerdo con la invención contiene al menos uno, en particular exactamente uno, inhibidor de la polimerización por radicales, que se selecciona de fenotiazinas.

45 Como se sabe, la polimerización por radicales es una reacción en cadena, en la que, en la etapa de iniciación, se forman radicales, a los que se añaden los monómeros que van a polimerizarse hasta que se produce una terminación por combinación o desproporción de dos macrorradicales o su reacción con sustancias reguladoras o impurezas tales como oxígeno (véase a. Römpp Online, 2007, "Radikalische Polymerisation").

Como se sabe, los inhibidores actúan como captadores de radicales y, así, inhiben la formación de radicales en la etapa de iniciación de la reacción en cadena (véase a. Römpp Online, 2007, "Inhibierung").

50 Las fenotiazinas son inhibidores efectivos de la polimerización por radicales. Las fenotiazinas adecuadas son las aquellas de fórmula general I:



(I)

en la que R¹ y R², independientemente entre sí, representan hidrógeno, arilo C₆-C₁₀, aralquilo C₇-C₁₁, aralquil C₇-C₁₆ o alquilo C₁-C₁₂.

5 Fenotiazinas adecuadas son fenotiazina, 2-metilfenotiazina, 2-octilfenotiazina, 2-nonilfenotiazina, 2,8-dimetilfenotiazina, 3,7-dimetilfenotiazina, 3,7-dietilfenotiazina, 3,7-dibutilfenotiazina, 3,7-dioctilfenilnotiazina y 2,8-dioctilfenotiazina, 3,7-dinonilfenotiazina, 2,8-dinonilfenotiazina, 2-(α,α-dimetilbencil)fenotiazina, 3,7-bis(α,α-dimetilbencil)fenotiazina y 2,8-bis(α,α-dimetilbencil)fenotiazina.

Como inhibidor se usa en la composición de acuerdo con la invención, preferentemente, fenotiazina (R¹ = R² = H).

10 La composición contiene un disolvente aprótico o una combinación de disolventes apróticos. El disolvente aprótico no contiene átomos de hidrógeno ácidos, es decir, no dispone de átomos de hidrógeno unidos a un átomo de oxígeno o átomo de nitrógeno.

El disolvente aprótico presenta en general un punto de ebullición de al menos 80 °C a presión normal, preferentemente de al menos 100 °C y en particular al menos 150 °C.

15 Preferentemente, el disolvente aprótico no comprende ningún átomo distinto de carbono, oxígeno, nitrógeno y/o hidrógeno; en particular ningún átomo distinto de carbono, oxígeno y/o hidrógeno.

Habitualmente, el disolvente aprótico presenta una permitividad estática relativa ε_r (también denominada la constante dieléctrica, índice dieléctrico o índice de permitividad) como sustancia pura líquida en el intervalo de 3 a 50, preferentemente de 4 a 38, de manera especialmente preferente de 5 a 20, a una temperatura de 293,15 K y una presión de 1,0133·10⁵ Pa (= presión normal) (la permitividad estática relativa del vacío = 1). Una fuente adecuada con datos sobre permitividades estáticas relativas de sustancias apróticas relevantes adecuadas es, por ejemplo, HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 92ª edición (2010-2011), CRC PRESS.

Como alternativa o adicionalmente, el disolvente aprótico presenta una posición en el espacio de solubilidad de Hansen, que se caracteriza por

$$\sqrt{4(\delta_D - 17)^2 + (\delta_P - 11)^2 + (\delta_H - 6)^2} \leq 9 \text{ (Fórmula 1).}$$

25 El valor se denomina en adelante también distancia de solubilidad R_a. La definición y el cálculo de los parámetros de solubilidad en el espacio de solubilidad de Hansen tridimensional se describen en: C. M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967). De acuerdo con este espacio Hansen, δ_D designa las fuerzas de dispersión de LONDON, δ_P designa las fuerzas de interacción de Debye entre dipolos permanentes así como las fuerzas de interacción de Keesom entre dipolos inducidos y permanentes y δ_H las fuerzas de interacción específicas (enlaces de hidrógeno, ácido/base, donador/aceptor, etc.). La unidad de las proporciones de los parámetros es [MPa^{1/2}].

30 Los parámetros de solubilidad de Hansen para muchos disolventes están tabulados en trabajos estándar, tal como los parámetros de solubilidad de Hansen: A User's Handbook, C. M. Hansen, 2007, 2ª edición. También puede usarse software de modelado conocido, tal como, por ejemplo, HSPIP 3.1.14 (3ª edición), desarrollado y distribuido por C. M. Hansen, para calcular los parámetros de solubilidad de Hansen en función de la estructura química del disolvente. Los parámetros de solubilidad de Hansen usados en este caso se refieren a temperatura ambiente, por ejemplo 23 °C.

A modo de ejemplo, en la siguiente tabla se exponen las proporciones respectivas de los parámetros de solubilidad de distintos disolventes (δ_D, δ_P, δ_H) y las distancias de solubilidad calculadas a partir de la Fórmula 1.

Tabla 1: Parámetros de solubilidad de Hansen y permitividades estáticas relativas ϵ_r para distintos disolventes

Disolvente	δ_D	δ_P	δ_H	Ra	ϵ_r a 20 °C
DMSO	18,4	16,4	10,2	7,4	47,3
sulfolano	17,8	17,4	8,7	7,1	42,7
benzoniitrilo	18,8	12,0	3,3	4,6	25,7
succinato de dimetilo	16,1	7,7	8,8	4,7	7,3
benzoato de metilo	18,9	8,2	4,7	4,9	6,7
γ -butirolactona	18,0	16,6	7,4	6,1	41,4
acetoniitrilo	15,3	18,0	6,1	7,8	36,8
ciclohexanona	17,8	8,4	5,1	3,2	16,1
metilbutilcetona	15,3	6,1	4,1	6,3	14,5
morfolina	18,0	4,9	11,0	8,1	7,8
adipato de dibutilo (Cetiol B)	16,4	4,3	5,9	6,8	3,0
adipato de di-(2-etilhexilo) (Plastomoll DOA)	16,2	4,6	7,7	6,8	2,1
dimetilamida de ácido graso C ₁₀ (Agnique AMD 10)	16,6	6,7	5,7	4,4	13,8
N-metilimidazol	19,7	15,6	11,2	8,8	32,0
dipropilenglicol-dimetil éter (Proglyme)	15,5	4,6	6,1	7,1	10,4
N-metilpirrolidona	16,8	2,8	6,7	8,2	32,8

Como disolventes apróticos son adecuados hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos, éteres, ésteres (inclusive ésteres cíclicos), amidas (inclusive amidas cíclicas), nitrilos, acetales o mezclas de los mismos.

- 5 Ejemplos de hidrocarburos aromáticos son benceno, bifenilo, o-terfenilo, m-terfenilo, naftaleno, hidrocarburos aromáticos sustituidos una o varias veces con alquilo C₁-C₂₀ tales como tolueno, xileno, dodecibenceno, tetradecibenceno, hexadecibenceno, metilnaftaleno, diisopropilnaftaleno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno. También son adecuadas mezclas de los hidrocarburos aromáticos mencionados anteriormente, en particular también mezclas técnicas de compuestos aromáticos.
- 10 Ejemplos de hidrocarburos alifáticos son hidrocarburos C₅-C₄₀ saturados o insaturados, en particular hidrocarburos C₁₀-C₄₀, que son ramificados, cíclicos o lineales, tales como n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano, aceites minerales o aceites minerales hidrogenados a alta presión (los denominados aceites blancos). También son adecuadas mezclas de los hidrocarburos alifáticos mencionados anteriormente.
- 15 Ejemplos de ésteres son ésteres alquílicos C₁-C₄₀ de ácidos alcanóicos C₂-C₄₀, ésteres de alcoholes C₆-C₂₄ con ácidos carboxílicos aromáticos, ésteres de ácidos dicarboxílicos C₂-C₁₂ con alcoholes lineales o ramificados con 1 a 22 átomos de carbono o ésteres de ácidos alcanóicos C₂-C₄₀ con polioles con 2 a 10 átomos de carbono y 2 a 6 grupos hidroxilo.
- 20 Entre estos figuran ésteres alquílicos C₁-C₄₀ de ácidos alcanóicos C₈-C₄₀ o ésteres alquílicos C₆-C₄₀ de ácidos alcanóicos C₂-C₄₀. Otros ejemplos de ésteres son ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄ lineales con alcoholes C₃-C₂₄ lineales, ésteres de ácidos carboxílicos C₆-C₁₃ ramificados con alcoholes grasos C₆-C₂₄ lineales, ésteres de ácidos grasos C₆-C₂₄ lineales con alcoholes ramificados, en particular 2-etilhexanol.
- 25 Son importantes los monoésteres de los ácidos grasos con alcoholes con 3 a 24 átomos de C. Este grupo de sustancias son los productos de la esterificación de ácidos grasos con 8 a 24 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, ácido caproico, ácido caprílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido cáprico, ácido láurico, ácido isotridecanoico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido palmitoleico, ácido esteárico, ácido isoesteárico, ácido oleico, ácido elaidico, ácido petroselinico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido eleosteárico, ácido araquídico, ácido gadoleico, ácido behénico y ácido erucico así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en la liberación de presión de grasas y aceites naturales, en la reducción de aldehídos de la oxosíntesis de Roelen o la dimerización de ácidos grasos insaturados,
- 30 con alcoholes tales como, por ejemplo, alcohol isopropílico, alcohol caproico, alcohol caprílico, alcohol 2-etilhexílico, alcohol cáprico, alcohol laurílico, alcohol isotridecílico, alcohol mirístico, alcohol cetílico, alcohol palmoleílico, alcohol estearílico, alcohol isoestearílico, alcohol oleílico, alcohol elaidílico, alcohol petroselinico, alcohol linoílico, alcohol linolenílico, alcohol elaeoestearílico, alcohol araquílico, alcohol gadoleílico, alcohol behénico, alcohol erucílico y alcohol brasídílico así como sus mezclas técnicas, que se producen, por ejemplo, en la hidrogenación a alta presión
- 35 de ésteres metílicos técnicos a base de grasas y aceites o aldehídos a partir de la oxosíntesis de Roelen y como

fracción monomérica en la dimerización de alcoholes grasos insaturados.

Ejemplos de ésteres dialquílicos de ácido alcanodioico son ésteres dialquílicos C_2-C_{32} de ácidos alcanodioicos C_4-C_{32} , preferentemente ésteres dialquílicos C_2-C_{18} de ácidos alcanodioicos C_6-C_{16} . Particularmente adecuados entre los ésteres dialquílicos de ácido alcanodioico son éster dibutílico de ácido succínico, éster dibutílico de ácido adípico y éster butílico de ácido ftálico, entre ellos en particular éster dibutílico de ácido adípico.

También son adecuados ésteres de ácidos grasos lineales y/o ramificados con alcoholes polihidroxilados (tales como, por ejemplo, propilenglicol, diol dímero o triol trímero), o triglicéridos a base de ácidos grasos C_6-C_{18} , tales como aceites vegetales.

Los ésteres también incluyen ésteres cíclicos tales como, por ejemplo, gamma-butirolactona y delta-valerolactona.

10 Ejemplos de amidas son N,N-di-alkil C_1-C_{12} -alkil C_8-C_{22} -amidas, tales como N,N-dimetildecanamida, o N,N-dimetildodecanamida.

Las amidas cíclicas son, por ejemplo, N-metilpirrolidona, caprolactama, dimetiletenurea y/o dimetilpropilenurea.

15 Ejemplos de éteres son dialquil éteres, alquilaril éteres, diaril éteres y polioliopoliéteres. Los dialquil éteres son dialquil éteres lineales o ramificados, simétricos o asimétricos con, en total, entre 12 y 36 átomos de carbono, en particular de 12 a 24 átomos de C, tal como, por ejemplo, di-n-octil éter, di-n-decil éter, di-n-nonil éter, di-n-undecil éter, di-n-dodecil éter, n-hexil-n-octil éter, n-octil-n-decil éter, n-decil-n-undecil éter, n-undecil-n-dodecil éter, n-hexil-n-undecil éter, di-*terc*-butil éter, diiso-pentil éter, di-3-etildecil éter, *terc*-butil-n-octil éter, iso-pentil-n-octil éter y 2-metil-pentil-n-octil éter.

Asimismo se prefieren polioliopoliéteres tales como dietilenglicol-dimetil éter (diglima), dipropilenglicol-dimetil éter (Proglyme).

20 Además, son adecuados alkil éteres de acetatos de glicol tales como acetato de 2-metoxietilo, acetato de 2-etoxietilo, acetato de 2-butoxietilo y acetato de 1-metoxi-2-propilo.

Un acetal adecuado es anisacetal (p-(dimetoximetil) anisol).

Disolventes apróticos especialmente preferidos son ésteres dialquílicos de ácido alcanodioico y polioliopoliéteres, en particular dipropilenglicol-dimetil éter.

25 La composición de acuerdo con la invención contiene al menos uno, en particular exactamente uno, líquido iónico.

Preferentemente, el punto de fusión del líquido iónico a presión normal asciende a menos de 100 °C, preferentemente menos de 50 °C y en particular menos de 20 °C.

Como se sabe, los líquidos iónicos se componen de cationes orgánicos y aniones orgánicos o inorgánicos.

30 Como cationes orgánicos se tienen en cuenta todos los cationes tal como se usan habitualmente en líquidos iónicos. Preferentemente, los cationes orgánicos se seleccionan de cationes amonio cuaternario, oxonio, sulfonio y fosfonio, así como de cationes uronio, tiouronio y guanidinio, en los que la carga positiva única está deslocalizada a lo largo de varios heteroátomos.

De manera especialmente preferente se usan cationes amonio cuaternario y de manera muy especialmente preferente cationes amonio cuaternario heterocíclicos.

35 En particular, los cationes amonio cuaternario heterocíclicos se seleccionan de cationes pirrolio, imidazolio, 1H-pirazolio, 3H-pirazolio, 4H-pirazolio, 1-pirazolinio, 2-pirazolinio, 3-pirazolinio, 2,3-dihidro-imidazolinio, 4,5-dihidro-imidazolinio, 2,5-dihidro-imidazolinio, pirrolidinio, 1,2,4-triazolio (átomo de nitrógeno cuaternario en posición 1), 1,2,4-triazolio (átomo de nitrógeno cuaternario en posición 4), 1,2,3-triazolio (átomo de nitrógeno cuaternario en posición 1), 1,2,3-triazolio (átomo de nitrógeno cuaternario en posición 4), oxazolio, isoxazolio, tiazolio, isotiazolio, piridinio, piridazinio, pirimidinio, piperidinio, morfolinio, pirazinio, indolio, quinolinio, isoquinolinio, quinoxalinio e indolinio.

40 Los cationes orgánicos descritos anteriormente son especies en sí conocidas, que se describen en detalle, por ejemplo, en las solicitudes de patente alemana DE 10 2005 055 815 A, página 6, párrafo [0033], a página 15, párrafo [0074], DE 10 2005 035 103 A1, página 3, párrafo [0014], a página 10, párrafo [0051], y DE 103 25 050 A1, el párrafo [0006] que se extiende en las páginas 2 y 3 junto con la página 3, párrafo [0011], a página 5, párrafo [0020]. Los pasajes enumerados de las solicitudes de patente alemana se incorporan expresamente como referencia para fines de explicación adicional de la presente invención.

Los cationes orgánicos adecuados comprenden preferentemente iones amonio de fórmula (II)

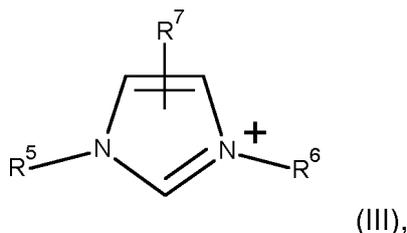


50 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, son restos alquilo, que pueden estar sustituidos con grupos heterofuncionales, y que pueden formar sistemas de anillos alifáticos entre sí.

Preferentemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, son alquilo y/o hidroxialquilo. En particular preferentemente R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, son alquilo C_1-C_{20} y/o hidroxialquilo C_1-C_{20} . De manera muy especialmente preferente R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, son alquilo C_1-C_8 y/o hidroxialquilo C_1-C_8 . Ejemplos son tetrabutilamonio (TBA) o colinio (N,N,N-trimetil-N-hidroxietilamonio).

- 5 En una forma de realización preferida adicional, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, son restos alquilo, que pueden estar sustituidos con grupos heterofuncionales, y que forman sistemas de anillos alifáticos entre sí. Ejemplos son N,N-di-pirrolidinio C_1-C_{12} , 5-aza-espiro[4.4]nonano o N,N-dimetilpirrolidinio.

Los cationes orgánicos adecuados comprenden además un ion imidazolio de fórmula (III)



- 10 en la que R^5 representa hidrógeno o alquilo, R^6 representa alquilo y R^7 representa hidrógeno o alquilo. El resto alquilo puede ser lineal, cíclico o ramificado. Preferentemente, R^5 es hidrógeno o alquilo C_1-C_{20} , R^6 es alquilo C_1-C_{20} , y R^7 es H o alquilo C_1-C_6 . De manera especialmente preferente, R^5 es hidrógeno o alquilo C_1-C_6 , R^6 es alquilo C_1-C_6 , y R^7 es H o alquilo C_1-C_6 . R^7 es preferentemente H o metilo, en particular H. Ejemplos son N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM), N-metilimidazolio (MEHIM), N-butil-N'-metilimidazolio (BMIM), N-etil-N'-etil-imidazolio (EEIM), N-n-propil-N1-n-propil-imidazolio (PPIM).
- 15

Cationes orgánicos adecuados comprenden además derivados de piridinio N-sustituidos, tales como N-alquilpiridinio, siendo el resto alquilo preferentemente un alquilo C_1-C_{12} , en particular un resto alquilo C_1-C_6 .

- Cationes orgánicos adecuados comprenden además derivados de pirazolio N,N'-disustituidos, tales como un derivado de N,N'-dialquilpirazolio, siendo el resto alquilo preferentemente un alquilo C_1-C_{12} , en particular un resto alquilo C_1-C_6 . El derivado de dialquilpirazolio puede estar sustituido opcionalmente con un alquilo C_1-C_4 , tal como, por ejemplo, 1,2,5-trimetilpirazolio.
- 20

Cationes orgánicos adecuados comprenden además un derivado de guanidinio, tal como guanidinio hexametilguanidinio, catión arginina o creatinino.

- De los cationes orgánicos descritos anteriormente, se usan principalmente cationes imidazolio, en particular el catión 1-etil-3-metilimidazolio (EMIM) o el catión 1-butil-3-metilimidazolio (BMIM), encontrándose el nitrógeno cuaternario en cada caso en posición 1.
- 25

- Como aniones inorgánicos y orgánicos se tienen en cuenta todos los aniones tal como se usan habitualmente en líquidos iónicos. Ejemplos de aniones adecuados se describen en detalle en las solicitudes de patente alemana DE 10 2005 055 815 A, página 2, párrafo [006] junto con la página 15, párrafo [0075], a página 17, párrafo [0088], y DE 103 25 050 A1, el párrafo [0006] que se extiende en las páginas 2 y 3 junto con la página 5, párrafo [0021]. Los pasajes enumerados de las solicitudes de patente alemana se incorporan expresamente como referencia para fines de explicación adicional de la presente invención.
- 30

- Por ejemplo, el anión comprende un carboxilato, sulfonato, sulfato, fosfonato, fosfato, halógeno, bis(trifluorosulfonil)imida, tetracloruro de aluminio, fluoruro de fósforo (tal como hexafluoruro de fósforo), o dicianimida, o una mezcla de los mismos.
- 35

Aniones preferidos son carboxilatos, sulfatos, alquilsulfonatos, haluros (tales como yoduro o cloruro), fosfonatos, fosfatos, bis(trifluorosulfonil)imida, o dicianimida (2-cianoguanidina). Se prefieren especialmente carboxilatos, sulfatos y alquilsulfonatos, entre ellos particular carboxilatos de alquilo, carboxilatos que contienen poliéter, alquilsulfatos y alquilsulfonatos.

- Carboxilatos adecuados son carboxilatos de alquilo C_1-C_{30} , carboxilatos que contienen poliéter, arilcarboxilatos y policarboxilatos.
- 40

Alquilcarboxilatos son, por ejemplo, acetato, propionato, exanoato, 2-etilhexanoato, heptanoato, octanoato, isononanoato, decanoato, laurato, oleato, palmitato, estearato, u octadecanoato.

Carboxilatos que contienen poliéter preferidos corresponden a la fórmula:

- 45 $R^aO(CH_2CH_2O)_nCH_2CO_2^-$

en la que n representa un número entero de 0 a 3 y R^a representa alquilo C₁-C₁₄ o CH₂CO₂⁻. Un ejemplo adecuado es [2-(2-metoxietoxi)etoxi] acetato.

5 Policarboxilatos preferidos son di- y tricarboxilatos alifáticos con 2 a 32 átomos de carbono, tales como los aniones de ácido aconítico, ácido adípico, ácido cítrico, ácido fumárico, ácido glutárico, ácido oxoglutárico, ácido maleico, ácido málico, ácido malónico, ácido oxálico, ácido sebáico, ácido succínico, ácido tartárico.

Arilcarboxilatos preferidos son los aniones de ácido benzoico, ácido cinámico o ácido hipúrico.

Alquilsulfonatos adecuados son alquil C₁-C₂₀-sulfonatos, en particular alquil C₁-C₁₀-sulfonatos, tales como etanosulfonato u octanosulfonato.

10 Sulfatos adecuados son aquellos de fórmula R^c-OSO₃⁻, en la que R^c representa alquilo C₁-C₁₈ o arilo C₆-C₁₂, preferentemente alquilo C₁-C₈. Un ejemplo adecuado es etilsulfato.

Fosfatos adecuados son fosfatos de dialquilo C₁-C₁₀, tales como fosfato de dimetilo o fosfato de dibutilo.

Haluros adecuados son cloruro, bromuro o yoduro, preferentemente cloruro.

Además, se tienen en cuenta los aniones de ácidos olefinicamente insaturados, polimerizables por radicales, preferentemente los aniones ácidos que contienen grupos vinilo, polimerizables por radicales.

15 Ejemplos de aniones particularmente adecuados son los aniones de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido cloroacrílico, ácido cianoacrílico, ácido vinilacético, ácido vinilfosfónico, ácido vinilsulfónico y ácido vinilbenceno-2-, -3- y 4-sulfónico, en particular de ácido acrílico y ácido metacrílico.

Los líquidos iónicos se pueden preparar según procedimientos conocidos, por ejemplo, tal como se describe en Wasserscheid and Welton, Ionic liquids in synthesis, 2^a edición, 2007, Wiley-VCH, o el documento WO 2008/135482.

20 Los líquidos iónicos pueden estar compuestos de cualquier combinación de los cationes orgánicos descritos anteriormente y aniones orgánicos o inorgánicos, siempre y cuando la combinación de un catión particular con un anión particular no conduzca a reacciones químicas indeseables o transformaciones de fase física tales como la formación de precipitados o separación de fases, lo que el experto en la materia puede predecir fácilmente en función de su conocimiento general, cuando sea apropiado, con la ayuda de unos pocos experimentos de orientación y, por lo tanto, evitarlo.

25 Líquidos iónicos particularmente adecuados son estearato de tetrabutilamonio, [2-(2-metoxietoxi)etoxi]acetato de tetrabutilamonio, cloruro de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM Cl, por ejemplo Basonics ST 80), cloruro de N-butil-N'-metilimidazolio (BMIM Cl, por ejemplo Basonics ST 70), tiocianato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM SCN, por ejemplo Basonics VS 01), tetrafluoroborato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM BF₄, por ejemplo Basonics EE 03), acetato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM OAc, por ejemplo Basonics BC 01), isononanoato de N-etil-N'-metilimidazolio, octanoato de N-etil-N'-metilimidazolio, metanosulfonato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM MeSO₃, por ejemplo Basonics ST 35), dicanamida de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM DCA, por ejemplo Basonics VS 03), fosfato de N-etil-N'-metilimidazolidietilo (EMIM DEP, por ejemplo Basonics LQ 11), trifluorometanosulfonato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM Otf, por ejemplo Basonics VS 11), N-etil-N'-metilimidazoliobis(trifluorometanosulfonil)imida (EMIM TFSI, por ejemplo Basonics HP 01), metilsulfato tris(2-hidroxietil)metilamonio (MTEOA MeOSO₃, por ejemplo Basonics FS 01), dibutilfosfato de N-etil-N'-metilimidazolio, etilsulfato de N-etil-N'-metilimidazolio (EMIM EtOSO₃, por ejemplo Basonics LQ 01), acetato de N-butil-N'-metilimidazolio (acetato de BMIM, por ejemplo Basonics BC02), propionato de N-etil-N'-metilimidazolio, acetato de N-propil-N'-propilimidazolio, octanoato de colinio y formiato de colinio.

40 Preferentemente, la composición de acuerdo con la invención contiene al menos 20% en peso, en particular al menos el 30% en peso, generalmente del 30 al 60% en peso, por ejemplo del 40 al 55% en peso, de inhibidor de la polimerización por radicales, con respecto al peso total de los componentes a), b) y c).

La relación en peso de disolvente aprótico y líquido iónico en la composición de acuerdo con la invención se encuentra preferentemente en un intervalo de 100 : 1 a 1 : 10, en particular 90 : 10 a 60 : 40. Se prefiere muy especialmente una relación de disolvente aprótico con respecto a líquido iónico de 85 : 15 a 75 : 25.

45 La solubilidad de fenotiazina en la combinación del disolvente aprótico y el líquido iónico es al menos aproximadamente tan alta como su solubilidad promedio en peso. La solubilidad promedio en peso se puede calcular multiplicando la solubilidad de la fenotiazina en el disolvente aprótico por la fracción en peso del disolvente aprótico en la combinación de disolventes y multiplicando la solubilidad de la fenotiazina en el líquido iónico por la fracción en peso del líquido iónico en la combinación de disolventes y sumando los productos. En algunos casos, resulta ventajosamente un efecto que aumenta la solubilidad, siendo la solubilidad real mayor que la solubilidad promedio en peso.

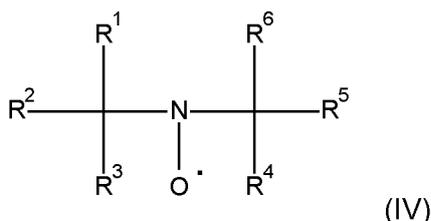
50 Además, la combinación de los componentes b), c) y fenotiazina presenta una menor viscosidad que las soluciones de fenotiazina solo en el componente c). Esto es particularmente ventajoso cuando se mezcla la composición en monómeros en el inicio de la polimerización por radicales.

La preparación de la composición de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo, por ejemplo, de tal manera que los componentes descritos anteriormente a), b) y c) se mezclan entre sí, después de lo cual la mezcla resultante se homogeneiza. Desde un punto de vista metodológico, este procedimiento de producción puede llevarse a cabo mediante dispositivos habituales y conocidos para mezclar líquidos o líquidos y sólidos, tales como tanque agitado extrusoras, Ultraturrax, disolvedores en línea, boquillas de homogeneización o mezcladoras de contracorriente.

La composición puede contener otros inhibidores, por ejemplo, inhibidores fenólicos, tal como, 4-metoxifenol, 4-*terc*-butil-brenzcatequina, hidroquinona o 2,6-di-*terc*-butil-4-metilfenol (Kerobit BHT), compuestos de N-oxilo, tales como 2,2,6,6-tetrametilpiperazin-1-oxilo (TEMPO), 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperazina-1-oxilo (HO-TEMPO) y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-1-oxilo (oxo-TEMPO), aminas aromáticas tales como difenilamina, para-fenilendiamina o derivados de para-fenilendiamina, tales como N,N'-di-*sec*-butil-para-fenilendiamina (Kerobit BPD), o compuestos nitrosos orgánicos o mezclas de los mismos.

Como radicales nitroxilo (también denominados radicales N-oxilo) se tienen en cuenta en particular aquellos que se derivan de una amina secundaria, que no porta ningún átomo de hidrógeno en los átomos de C α (es decir, los grupos N-oxilo se derivan de grupos amino secundario correspondientes). Entre estos son adecuados principalmente aquellos radicales N-oxilo, que se mencionan en el documento EP-A 135280, la solicitud anterior DE-A 19651307, el documento US-A 5.322.912, el documento US-A 5,412,047, el documento US-A 4,581,429, el documento DE-A 1618141, el documento CN-A 1052847, el documento US-A 4,670,131, el documento US-A 5,322,960, la solicitud anterior DE-A 19602539, el documento EP-A 765856 y el documento JP-A 5/320217.

Tales radicales N-oxilo estables, adecuados, derivados de una amina secundaria, son, por ejemplo, aquellos de fórmula (IV):



con R^1 , R^2 , R^5 y R^6 =

el mismo o distintos grupos alquilo lineal o de cadena ramificada, opcionalmente sustituidos y

R^3 y R^4 =

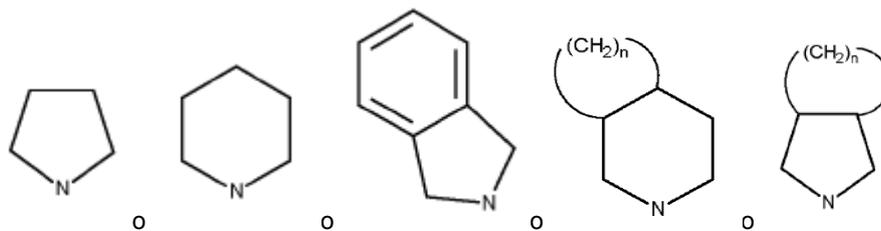
el mismo o distintos grupos alquilo lineal o de cadena ramificada, opcionalmente sustituidos o

R^3CNCR^4 =

una estructura cíclica, dado el caso sustituida.

Como compuestos IV adecuados se tienen en cuenta en particular aquellos que se mencionan en el documento EP-A 135 280, la solicitud anterior DE-A 19651307, el documento US-A 5.322.912, el documento US-A 5,412,047, el documento US-A 4,581,429, el documento DE-A 16 18 141, el documento CN-A 1052847, documento US 4.670.131, documento US-A 5.322.960 así como la solicitud anterior DE-A 19602539.

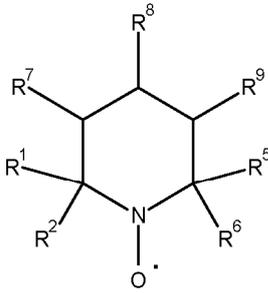
Ejemplos de ello son aquellos radicales N-oxilo estables de fórmula general (IV), en la que R^1 , R^2 , R^5 y R^6 representan grupos alquilo C_1 a C_4 (iguales o distintos) tales como grupos metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o *terc*-butilo, pentilo lineal o ramificado, fenilo o grupos sustituidos de los mismos y R^3 y R^4 representan grupos alquilo C_1 a C_4 (iguales o distintos) tales como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo o *terc*-butilo, pentilo lineal o ramificado, grupos sustituidos de los mismos o junto con CNC la estructura cíclica



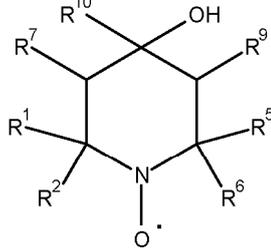
con n igual a un número entero de 1 a 10 (a menudo de 1 a 6), inclusive estructuras cíclicas de este tipo sustituidas. Representantes a modo de ejemplo son 2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, 2,2,5,5-tetrametil-1-oxil-pirrolidina y 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina.

Los radicales N-oxilo (IV) se pueden preparar a partir de las aminas secundarias correspondientes por oxidación, por ejemplo con peróxido de hidrógeno. Por regla general, se pueden preparar como sustancia pura.

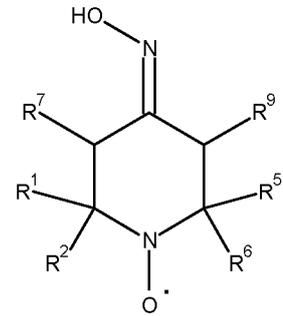
Los radicales N-oxilo (IV) particularmente adecuados incluyen piperidina- o pirrolidina-N-oxilos y di-N-oxilos de las siguientes fórmulas generales (V) a (XII):



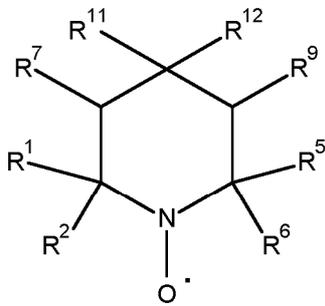
(V)



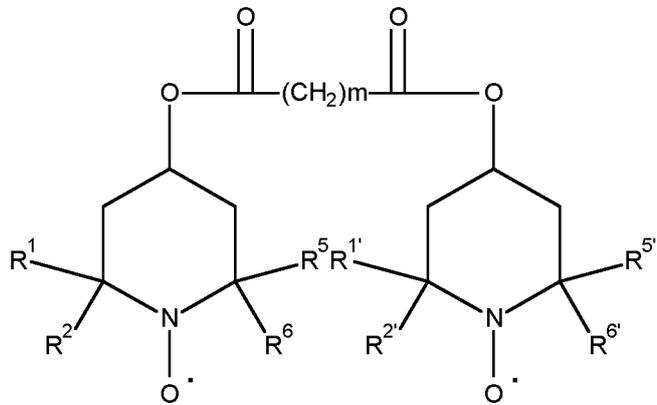
(VI)



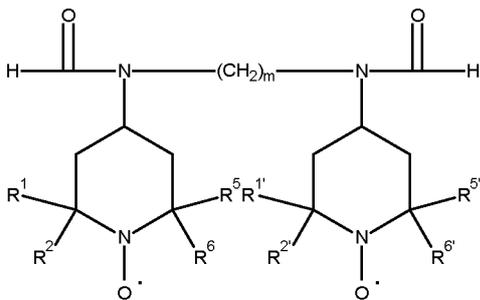
(VII)



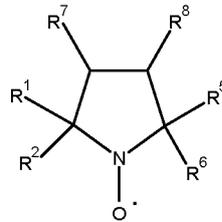
(VIII)



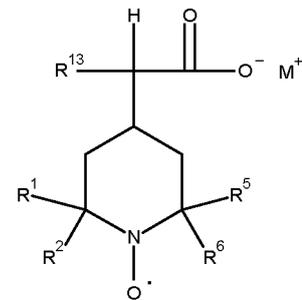
(IX)



(X)



(XI)



(XII)

5

con

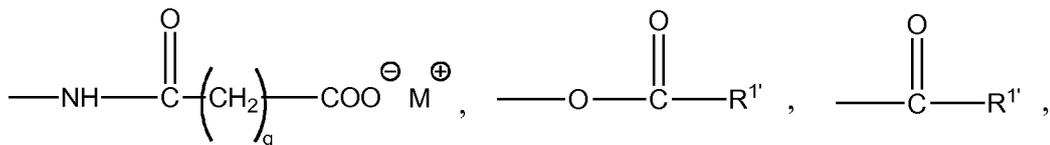
m =

2 a 10,

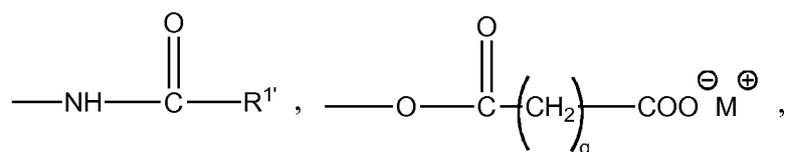
R⁷, R⁸, R⁹ =

10 independientemente entre sí

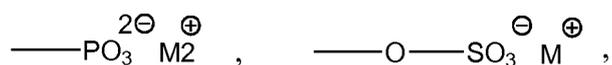
H,



-NH₂,

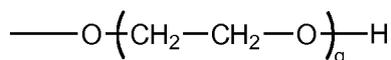


-COO[⊖]M[⊕], -SO₃[⊖]M[⊕], -PO₃[⊖]M[⊕],

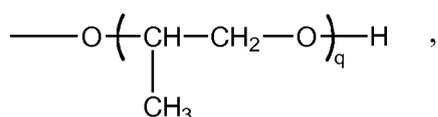


-OH,

5



o



M[⊕]=

un ion hidrógeno o un ion de metal alcalino,

10

q =

un número entero de 1 a 10,

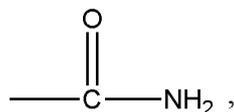
R¹, R², R⁵, R⁶, =

independientemente entre sí e independientemente de R¹, R², R⁵, R⁶ los mismos grupos que R¹,

R¹⁰ =

15

alquilo C₁ a C₄, -CH=CH₂, -C≡CH, -CN,



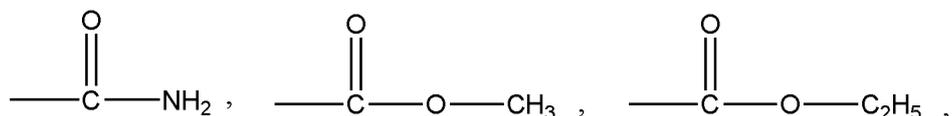
-COO[⊖]M[⊕], -COOCH₃ o COOC₂H₅, R¹¹ =

un resto orgánico que presenta al menos grupo amino primario, secundario (por ejemplo -NHR¹) o terciario (por ejemplo, -NR¹R²) o al menos un grupo amonio -N[⊕]R¹⁴R¹⁵R¹⁶X[⊖], con X[⊖] = F[⊖], Cl[⊖], Br[⊖], HSO₄[⊖], SO₄^{2⊖}, H₂PO₄[⊖], HPO₄^{2⊖} o PO₄^{3⊖} y R¹⁴, R¹⁵, R¹⁶ restos orgánicos independientes entre sí (por ejemplo, independientemente entre sí e independientemente de R¹ los mismos grupos que R¹)

20

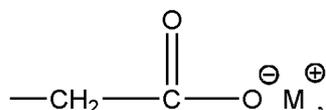
R¹² =

independientemente de R¹¹ los mismos grupos que R¹¹ o -H, -OH, alquilo C₁ a C₄, -COO[⊖]M[⊕], -C≡CH,



25

o alquilo C₁ a C₄ hidroxisustituido (por ejemplo, hidroxietilo o hidroxipropilo) o R¹¹, R¹² = juntos al oxígeno de un grupo carbonilo y R¹³ = -H, -CH₃ o



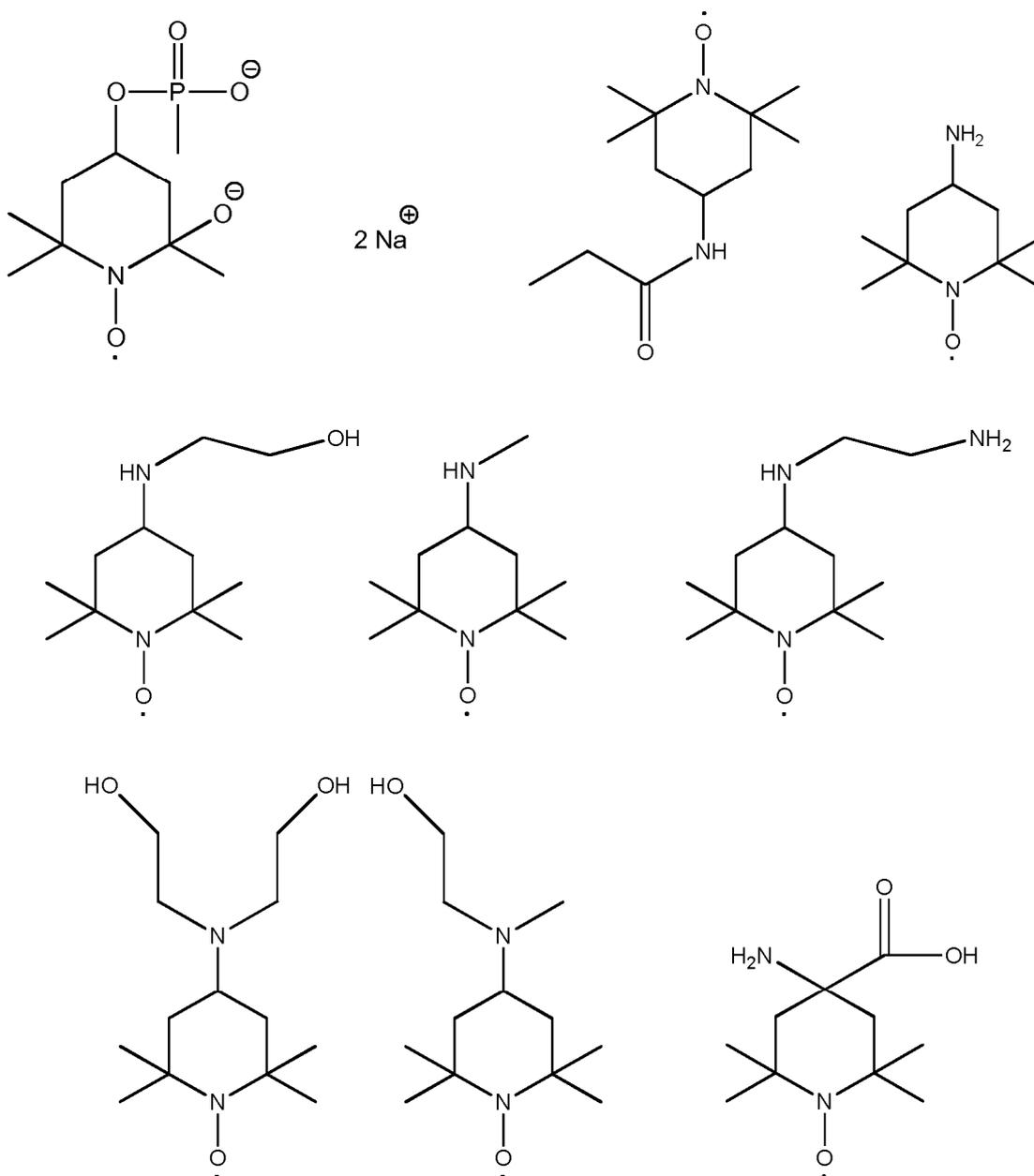
Preferentemente R¹ = R² = R⁵ = R⁶ = R¹¹ = R²¹ = R⁵¹ = R⁶¹ = -CH₃.

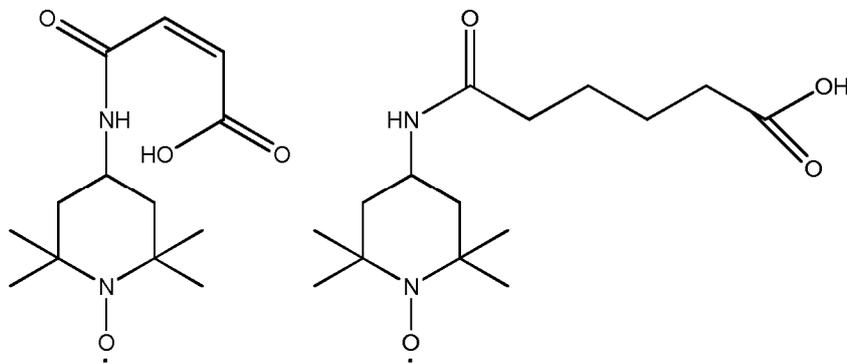
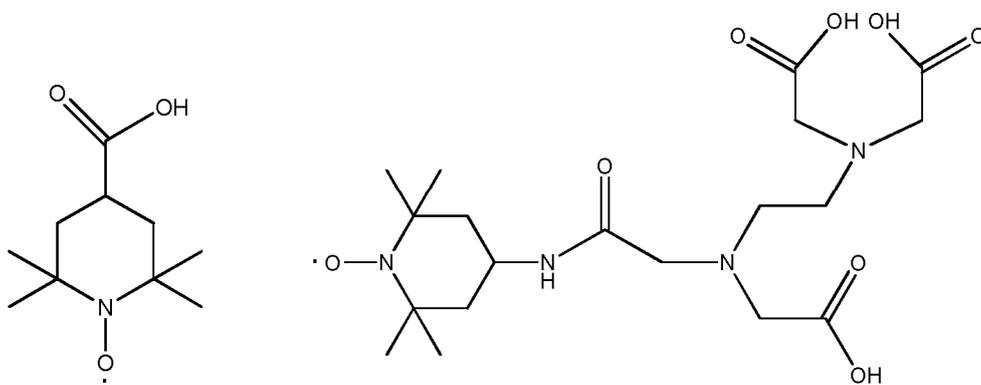
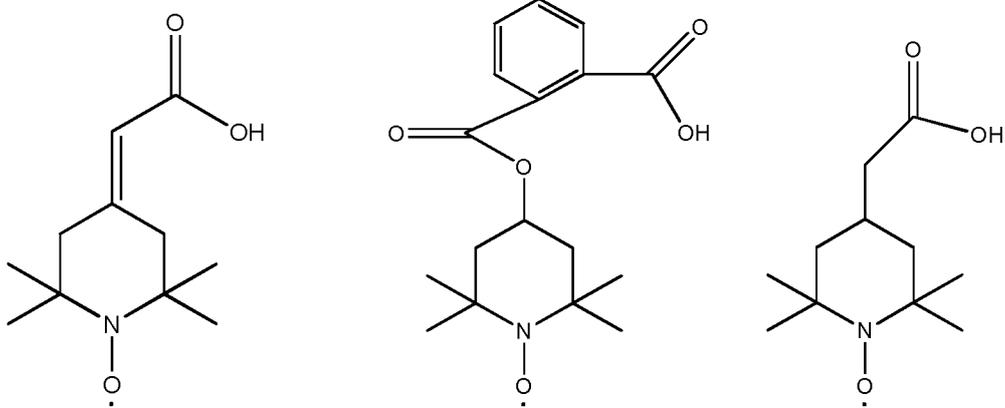
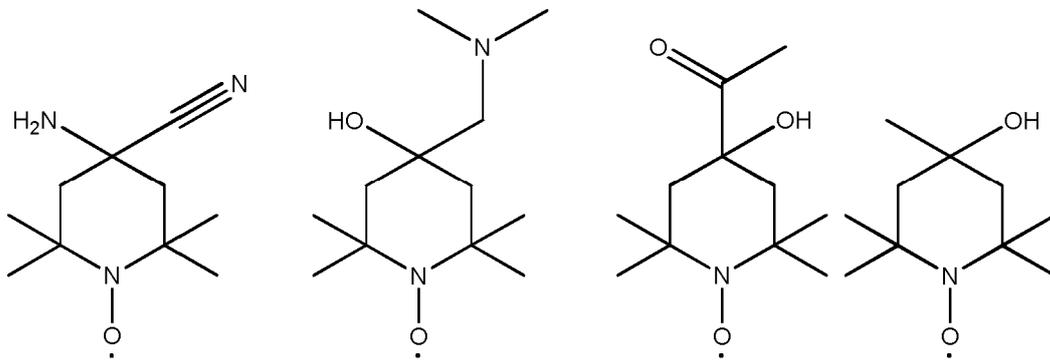
5 Representantes ejemplares de radicales N-oxilo adecuados son 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, 4-hidroxi-2,6-difenil-2,6-dimetil-1-oxilpiperidina, 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, 4-carboxi-2,6-difenil-2,6-dimetil-1-oxilpiperidina, 3-carboxi-2,2,5,5-tetrametil-1-oxil-pirrolidina, 3-carboxi-2,5-difenil-2,5-dimetil-1-oxil-pirrolidina, 4-acetil-2,2,6,6-tetrametil-1-oxil-piperidina, N,N'-bis (1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il) -N,N'-formil-1,6-diaminohexano y adipato de bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilo).

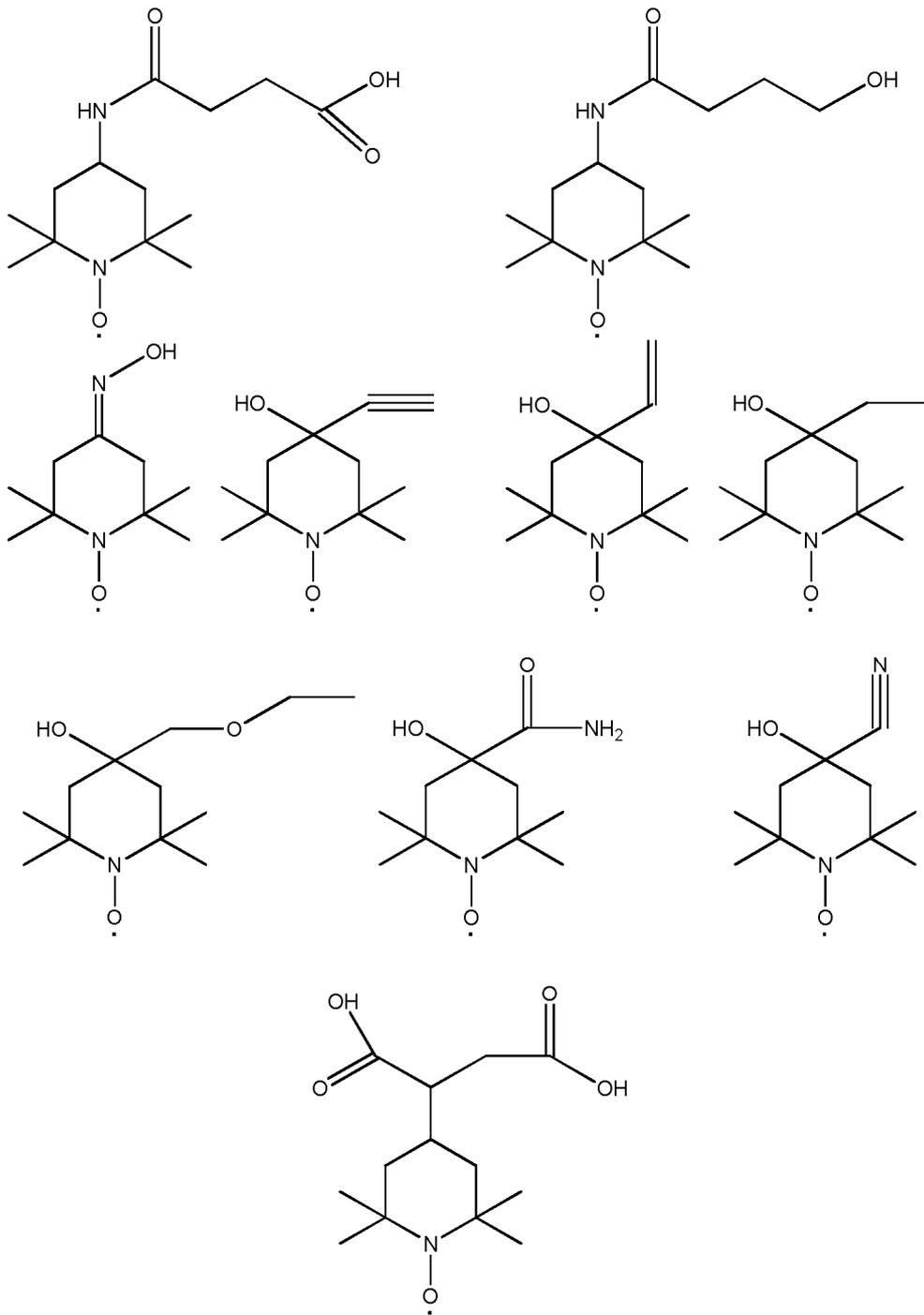
La preparación de 3-carboxi-2,2,5,5-tetrametil-1-oxil-pirrolidina se encuentra, por ejemplo, en Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.; Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989, páginas 317-322.

Los compuestos (IX) y (X) se pueden obtener de acuerdo con el documento US-A 4665185 (por ejemplo, Ej. 7) así como el documento DE-A 19510184.

10 Otros representantes ejemplares adecuados son:

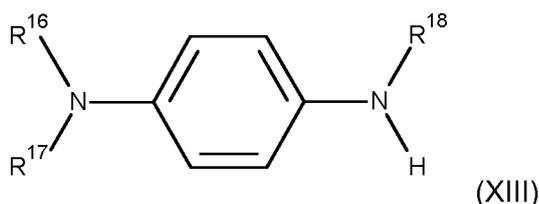






5 compuestos nitrosos orgánicos adecuados son, por ejemplo, N-nitrosoarilaminas o compuestos nitrosos que presentan grupo nitroso unido directamente a un átomo de carbono de un núcleo aromático. Los ejemplos incluyen nitrososfenoles tales como 4-nitrososfenol, nitrososnaftoles tales como 2-nitroso-1-naftol, nitrosobenceno, N-nitroso-N-metilurea, nitroso-N,N-dialquilalanilinas con alquilo = metilo, etilo, propilo y/o butilo, N-nitrosodifenilamina, N-nitrososfenilnaftilamina, 4-nitrosodinaftilamina y p-nitrosodifenilamina.

p-Fenilendiaminas adecuadas son aquellas de fórmula general (XIII)



con R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸= independientemente entre sí alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo con hasta 20 átomos de C, o hidrógeno.

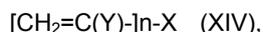
En particular, son adecuados compuestos (XIII) con R¹⁶, R¹⁷, R¹⁸= independientemente entre sí metilo, etilo, propilo, iso-propilo, iso-butilo, sec-butilo, n-butilo, pentilo, fenilo o naftilo. Como ejemplos de compuestos adecuados XIII se pueden mencionar: N,N'-bis-sec-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropilfenilendiamina, N-naftil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N,N'-trimetil-p-fenilendiamina, N,N,N'-trietyl-p-fenilendiamina, N,N-dimetil-p-fenilendiamina, N,N-dietil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-dimetil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-dietyl-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-dipropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-di-n-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N',N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-metil-N'-etil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-metil-N'propil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-metil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-etil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-propil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isobutil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-sec-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'erc-butil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-npentil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-n-hexil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1-metilhexil) -p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil) -p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(1,4-dimetilpentil) -p-fenilendiamina y p-fenilendiamina.

Por supuesto, se pueden usar mezclas de todos los diversos inhibidores de polimerización mencionados además de fenotiazina.

El tipo y la cantidad de estos otros ingredientes dependen del uso previsto de la composición.

La composición según la invención se usa en la estabilización de monómeros polimerizables por radicales frente a la polimerización por radicales.

Los monómeros polimerizables por radicales son, por ejemplo, monómeros de vinilo de fórmula general XIV



en la que X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), un grupo de ácido fosfónico (-PO₃B₂) un grupo silano (-SiH₃) o un resto orgánico u organometálico de monovalente a decavalente, preferentemente de monovalente a hexavalente y preferentemente de monovalente a trivalente, e Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo nitrilo un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 22 átomos de carbono.

En la fórmula general XIV, el índice n representa un número entero de 1 a 10, preferentemente de 1 a 6 y preferentemente de 1 a 3. En particular, n es igual a 1.

El resto X es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo carboxilo, un grupo ácido sulfónico (-SO₃H), un grupo de ácido fosfónico (-PO₃B₂) un grupo silano (-SiH₃) o un resto orgánico u organometálico de monovalente a decavalente, preferentemente de monovalente a hexavalente y preferentemente de monovalente a trivalente. En particular, es un resto orgánico monovalente.

Se entiende que un resto orgánico significa un resto que contiene al menos un átomo de carbono.

Se entiende que un resto organometálico significa un resto, que contiene al menos un átomo de carbono así como al menos un átomo de silicio y/o al menos un átomo de boro, en particular al menos un átomo de silicio.

El resto orgánico y el organometálico pueden ser de bajo peso molecular, oligomérico o polimérico. "Bajo peso molecular" significa que el resto en cuestión está compuesto por una unidad estructural o dos unidades estructurales idénticas o diferentes. "Oligómero" significa que el resto en cuestión está compuesto de 2 a 12 unidades estructurales idénticas o diferentes. "Polímero" significa que el residuo en cuestión está compuesto por más de 12 unidades estructurales idénticas o diferentes.

Las unidades estructurales del radical orgánico y organometálico pueden contener al menos un heteroátomo, preferentemente seleccionado del grupo, que consiste en oxígeno, azufre, nitrógeno, fósforo, flúor, cloro y bromo, preferentemente oxígeno, azufre y fósforo, en particular oxígeno.

Particularmente preferidos son los monómeros de vinilo de la fórmula general XIV, en la que n representa 1 y X representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico, un grupo silano (-SiH₃) o un resto monovalente orgánico u organometálico. Dichos monómeros también se denominan monómeros de vinilo en sentido estricto (véase, por ejemplo, Römp Online 2007, "Vinilmonomere").

Ejemplos de átomos de halógeno adecuados X son flúor, cloro y bromo, en particular cloro.

Ejemplos de restos orgánicos monovalentes adecuados X son restos alquilo R con preferentemente 1 a 12, preferentemente de 1 a 10 y en particular de 1 a 8 átomos de carbono, restos cicloalquilo R preferentemente con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 y en particular 5 o 6 átomos de carbono, restos arilo R preferentemente con 6 a 22, preferentemente de 6 a 16 y en particular de 6 a 10 átomos de carbono, restos alquilo, cicloalquilo y aril éter (-OR), en los que el radical R se selecciona preferentemente del grupo que consiste en los restos alquilo mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R, grupo nitrilo (-CN), grupo carboxilo (-COOH), restos éster carboxilalquílico (-O-CO-R o -CO-OR) preferentemente con 1 a 10, preferentemente de 1 a 8 y en particular de 1 a 6 átomos de carbono en el resto alquilo R, restos éster carboxilcicloalquílico (-O-CO-R o -CO-OR) preferentemente con 3 a 10, preferentemente de 4 a 8 y en particular de 5 a 6 átomos de carbono en el resto cicloalquilo R, restos éster carboxilarílico (-O-CO-R o -CO-OR) preferentemente con 6 a 22, preferentemente de 6 a 16 y en particular de 6 a 10 átomos de carbono en el resto arilo R, resto carboxilamida (-CO-NH₂), restos carboxilamida (-CO-NRH o -CO-NR₂) que están sustituidos en el nitrógeno con al menos un resto R, que preferentemente se selecciona del grupo, que consiste en los restos alquilo mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R, en los que dos restos R también pueden estar unidos cíclicamente, restos carboxilamida (-NR-CO-R), en los que el radical R se selecciona preferentemente del grupo que consiste en los restos alquilo mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R así como átomo de hidrógeno, o en el que los dos restos R están unidos cíclicamente entre sí, de modo que preferentemente resulta un anillo de cuatro, cinco o seis miembros, y restos amino (-NHR o -NR₂), que están sustituidos en el átomo de nitrógeno con al menos un resto, que preferentemente se selecciona del grupo, que consiste en los restos alquilo mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R, en los que dos restos R también pueden estar unidos cíclicamente, en los que los restos R pueden estar sustituidos o no sustituidos.

Ejemplos de sustituyentes adecuados para los restos sustituidos R son átomos de halógeno, preferentemente flúor, cloro y bromo, en particular flúor y cloro, grupos nitrilo, grupos nitro, grupos carboxilo, grupos ácido sulfónico, restos éter (-OR), restos éster (-O-CO-R o -CO-OR), restos carboxilamida (-NH-CO-R) y restos amino (-NHR o -NR₂), en particular grupos carboxilo y grupos ácido sulfónico. En este caso, los restos R tienen el significado dado anteriormente.

Ejemplos de radicales organometálicos monovalentes adecuados X son los restos sililo (-SiH₂R, -SiHR₂ o -SiR₃) en los que el radical R se selecciona preferentemente del grupo que consiste en los restos alquilo mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R, en los que 2 o 3 restos R también pueden estar unidos cíclicamente entre sí, y restos silil éter (-SiH₂(OR) -SiH(OR)₂, -Si(OR)₃, -SiHR(OR), -SiR₂(OR), o -SiR(OR)₂), en los que el radical R se selecciona preferentemente del grupo que consiste en los restos alquilo R mencionados anteriormente, restos cicloalquilo y restos arilo R, en los que 2 o 3 restos R también pueden estar unidos cíclicamente entre sí, en los que estos sililo y restos silil éter X también pueden estar conectados a través de un átomo de oxígeno con el grupo vinilo.

En la fórmula general XIV, la variable Y representa un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo nitrilo un grupo alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo con 3 a 20 átomos de carbono o un grupo arilo con 6 a 22 átomos de carbono, preferentemente un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno un grupo nitrilo un grupo metilo o grupo etilo, en particular representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

Monómeros de vinilo XIV muy adecuados proceden de las clases de compuestos de las 1-olefinas, haluros de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo, vinil éteres, ésteres vinílicos, vinilamidas, vinilsilanos, vinilsilil éteres, vinilsiloxanos, vinilaminas, vinilamidas, ácido vinilsulfónico ácido vinilfosfónico, ácidos vinilcarboxílicos, ácidos vinilaromaticosulfónicos, ácidos acrílicos, ésteres de ácido acrílico, acrilamidas, acrilonitrilos, alil éteres y ésteres alílicos.

Monómeros de vinilo XIV muy especialmente adecuados proceden de las clases de compuestos de las 1-olefinas, haluros de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo, vinil éteres, ésteres vinílicos, vinilamidas, ácido vinilsulfónico ácido vinilfosfónico, ácidos vinilcarboxílicos, ácidos vinilaromaticosulfónicos, ácidos acrílicos, ésteres de ácido acrílico, acrilamidas y acrilonitrilos.

Ejemplos de 1-olefinas especialmente adecuadas son etileno, propeno, 1-buteno, 1-penteno y 1-hexeno.

Ejemplos de haluros de vinilo especialmente adecuados son fluoruro de vinilo, cloruro de vinilo y bromuro de vinilo.

Ejemplos de compuestos vinilaromáticos particularmente adecuados son estireno y alfa-metilestireno.

Ejemplos de vinil éteres particularmente adecuados son vinilmetil, viniletil, vinil propil y vinil butil éteres.

Ejemplos de ésteres vinílicos particularmente adecuados son acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Ejemplos de vinilamidas particularmente adecuadas son N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona y N-vinilcaprolactama.

Un ejemplo de un ácido vinilcarboxílico particularmente adecuado es ácido vinilacético.

Ejemplos de ácidos vinil-sulfónicos aromáticos particularmente adecuados son ácido vinilbenceno-2-, -3- y -4-sulfónico.

Ejemplos de ácidos acrílicos particularmente adecuados son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, ácido cloroacrílico y ácido cianoacrílico, en particular ácido acrílico y ácido metacrílico.

5 Ejemplos de ésteres de ácido acrílico particularmente adecuados son éster metílico, éster etílico, éster propílico, éster i-propílico, éster n-butílico, éster i-butílico, éster 1,1-dietilbutílico, éster 2-etilhexílico, éster 1,1 -dietilpropílico, éster 1-metil-1-etilpropílico, éster 1-metil-1-etilbutílico, éster 1,1-dimetilbutílico, éster 1,1-dimetilpropílico y éster *terc*-butílico de ácido acrílico y de ácido metacrílico, preferentemente éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster n-butílico de ácido acrílico o acrilato de n-butilo (NBA), éster isobutílico de ácido acrílico o acrilato de iso-butilo (IBA), éster *terc*-butílico de ácido acrílico o acrilato de *terc*-butilo, éster 2-etilhexílico de ácido acrílico o acrilato de 2-etilhexilo (EHA), éster de ácido hidroxialquilacrílico, tal como, por ejemplo, éster (2-hidroxiético) de ácido acrílico, éster (2-hidroxi-propílico) de ácido acrílico, éster (4-hidroxibutílico) de ácido acrílico y éster (2-hidroxiético) de ácido metacrílico y éster (2-hidroxi-propílico) de ácido metacrílico, metacrilato de *terc*-butilo (TBMA) y metacrilato de 2-etilhexilo (MEHA).

15 Ejemplos de acrilamidas particularmente adecuadas son acrilamida y metacrilamida.

Ejemplos de acrilonitrilos particularmente adecuados son acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones por radicales, en el que la composición de acuerdo con la invención se añade a un sistema de polimerización por radicales.

20 La composición según la invención se usa preferentemente en un procedimiento para inhibir una polimerización por radicales no controlada de monómeros polimerizables por radicales en un recipiente. El inicio de la polimerización por radicales no controlada puede detectarse detectando un aumento de temperatura en el recipiente o detectando un gradiente de aumento de temperatura particularmente pronunciado (cuando el aumento de temperatura del sistema por tiempo se encuentra por encima de un valor predeterminado). Si se detecta el comienzo de una polimerización por radicales no controlada, la composición de la invención se introduce en el recipiente y se mezcla.

25 El contenedor puede ser cualquier contenedor o contenedor, que sea adecuado para contener monómeros polimerizables por radicales, por ejemplo recipientes de reacción, tales como reactores, o contenedores de almacenamiento para almacenamiento. De particular importancia es dicho procedimiento para prevenir la polimerización incontrolada de ácido acrílico en un reactor o recipiente de almacenamiento.

30 Como parte de la supervisión del procedimiento, se puede detectar un comienzo de reacción incontrolada de monómeros en el contenedor. La detección puede tener lugar, por ejemplo, al exceder los umbrales de temperatura escalonados, por otro lado, cayendo por debajo de un límite de tiempo para el tiempo de un aumento de temperatura entre dos umbrales de temperatura. Los umbrales y tiempos de temperatura se seleccionan apropiadamente para el uso previsto. La forma más efectiva de terminar la reacción incontrolada que comienza es la adición de inhibidores de la polimerización por radicales. Los inhibidores de la polimerización por radicales se añaden de acuerdo con la invención como parte de la composición de acuerdo con la invención definida anteriormente. En particular, la adición de la composición tiene lugar por inyección en el recipiente, en el que en una primera etapa de detección de emergencia, el aumento de temperatura ya se ha detectado. La composición de acuerdo con la invención se añade en una cantidad que es suficiente para detener la polimerización por radicales no controlada, que comienza. Habitualmente, se agrega una cantidad de la composición de acuerdo con la invención de tal manera que se logra una concentración final del inhibidor de 50 a 1000 ppm. Preferentemente, se agrega una cantidad de la composición de acuerdo con la invención de tal manera que se logra una concentración final del inhibidor de 100 a 500 ppm, y más preferentemente tal cantidad de la composición de acuerdo con la invención que se logra una concentración final del inhibidor de 125 a 250 ppm.

La invención se explica con más detalle mediante las figuras y ejemplos adjuntos.

45 La **Figura 1** es un diagrama de barras que muestra la solubilidad relativa de fenotiazina en una mezcla de isononanoato de EMIM y disolvente (relación en peso 20/80), con respecto a la solubilidad de fenotiazina en el disolvente puro.

La **Figura 2** es un diagrama de barras que muestra la solubilidad relativa de fenotiazina en una mezcla de etilsulfato de EMIM y disolvente (relación en peso 20/80), con respecto a la solubilidad de fenotiazina en el disolvente puro.

50 La **Figura 3** es un diagrama de barras que muestra la solubilidad relativa de fenotiazina en una mezcla de etercarboxilato de TBA y disolvente (relación en peso 20/80), con respecto a la solubilidad de fenotiazina en el disolvente puro.

La **Figura 4** es un diagrama de barras que muestra la solubilidad relativa de fenotiazina en una mezcla de acetato de EMIM y disolvente (relación en peso 20/80), con respecto a la solubilidad de fenotiazina en el disolvente puro.

La **Figura 5** muestra el diagrama de fases (diagrama triangular) del sistema Fenotiazina / Proglyme / acetato de EMIM.

La **Figura 6** muestra el diagrama de fases (diagrama triangular) del sistema fenotiazina / Proglyme / etilsulfato de EMIM.

5 **Ejemplo 1**

En este ejemplo, se examinó el comportamiento de cristalización de una solución de fenotiazina en una mezcla de líquido iónico y disolvente (relación en peso de líquido iónico / disolvente = 20/80). Las composiciones se almacenaron durante 14 días cada día a -70 °C (hielo seco) y durante la noche a -20 °C y a continuación se valoraron visualmente a temperatura ambiente.

10 Se valoran como buenas las muestras que no muestran sedimentos ni cristales después de 14 días. Las siguientes tablas muestran las composiciones y resultados de fenotiazina en 4 líquidos iónicos diferentes combinados con diferentes disolventes.

Tabla 2: Pruebas de cristalización para mezclas de acetato de EMIM/disolvente saturadas con PTZ (20/80)

Disolvente	Acetato de EMIM [%]	PTZ [%]	Valoración después de 14 días
DMSO	8,9	55,6	líquido
benzonitrilo	12,5	37,5	líquido + sedimento
succinato de dimetilo	12,9	35,5	líquido + sedimento
benzoato de metilo	12,5	37,5	sedimento cristalino, líquido
acetonitrilo	12,9	35,5	líquido + cristales
metilbutilcetona	11,8	41,2	líquido + sedimento
etilendiamina	13,3	33,3	líquido + cristales
N-metilimidazol	9,3	53,5	pasta cristalina
Proglyme	12,5	37,5	líquido

Tabla 3: Pruebas de cristalización para mezclas de isononanoato de EMIM/disolvente saturadas con PTZ (20/80)

Disolvente	Isononanoato de EMIM [%]	PTZ [%]	Valoración después de 14 días
DMSO	9,3	53,5	líquido
metilbutilcetona	13,3	33,3	líquido + sedimento
etilendiamina	13,3	33,3	líquido + sedimento
N-metilimidazol	11,1	44,4	líquido
N-metilimidazol	10,0	50,0	líquido
Proglyme	13,8	31,0	líquido

15 Tabla 4: Pruebas de cristalización para mezclas de etilsulfato de EMIM/disolvente saturadas con PTZ (20/80)

Disolvente	etilsulfato de EMIM [%]	PTZ [%]	Valoración después de 14 días
acetonitrilo	12,1	39,4	sedimento blanco, líquido
metilbutilcetona	13,8	31,0	sedimento amarillo, líquido
N-metilimidazol	10,8	45,9	cristales líquido
N-metilimidazol	12,0	40,1	líquido
N-metilimidazol	11,0	45,1	líquido
Proglyme	14,3	28,6	líquido

Tabla 5: Pruebas de cristalización para mezclas de etercarboxilato de TBA/disolvente saturadas con PTZ (20/80)

Disolvente	etercarboxilato de TBA [%]	PTZ [%]	Valoración después de 14 días
metilbutilcetona	14,3	28,6	sedimento blanco, líquido
N-metilimidazol	12,0	40,1	líquido
N-metilimidazol	11,0	45,1	líquido
dimetiletilenurea	12,0	40,1	sedimento cristalino, líquido
dimetiletilenurea	11,0	45,1	cristales líquido
Proglyme	14,3	28,6	líquido

Ejemplo 2

5 En este ejemplo, se llevaron a cabo pruebas de temple en ácido acrílico (AA). En esta prueba, una muestra de ácido acrílico se mantiene a 120 °C bajo una atmósfera de aire y se determina el periodo de tiempo hasta la aparición de turbidez de la solución. El periodo de tiempo se considera el periodo de inhibición (IP) de la muestra de ácido acrílico.

1. Preparación de fases líquidas mezcladas con diferentes inhibidores de polimerización.

10 Ácido acrílico puro recién preparado (GAA, preparación tal como se describe en el documento DE-A 102007055086), que, con respecto en su peso, se había inhibido la polimerización con 200 ppm en peso de metoxifenol (MEHQ), se liberó de MEHQ a presión reducida (1000 Pa) mediante sobredestilación doble, llevada a cabo de manera sucesiva. La pureza del destilado de ácido acrílico puro RD así producido fue > 99,8% en peso, con un contenido total de aldehído y cetona de < 5 ppm en peso, un contenido de ácido diacrílico < 1 ppm en peso y un contenido de ácido propiónico de < 200 ppm en peso.

15 Del destilado de ácido acrílico puro RD, se eliminó una cantidad parcial 1 y se generó una solución madre 1 con agitación, que contenía 1000 ppm en peso de fenotiazina (PTZ). De otra cantidad parcial 2 del destilado de ácido acrílico puro RD se generaron con diferentes cantidades de líquidos iónicos IL, disolventes LM o mezclas IL/IM de líquido iónico IL con disolvente LM diferentes soluciones madre 2, en las que, por ejemplo, se habían disuelto diferentes cantidades de distintos líquidos iónicos IL, distintos disolventes LM o distintas mezclas IL/IM de líquido iónico IL con disolvente LM.

20 De la solución madre 1, se mezclaron 40 partes en peso con 960 partes en peso de destilado de ácido acrílico puro RD para obtener la solución madre 3. A partir de esta solución madre 3, se dividió una cantidad parcial en muestras idénticas con un volumen de 1 ml.

25 Las cantidades de muestra tomadas de las soluciones madre 2 se combinaron con las diversas muestras de 1 ml obtenidas de las soluciones de reserva 3 para que las composiciones deseadas de ácido acrílico, fenotiazina (PTZ), líquidos iónicos IL, disolventes LM así como mezclas IL/IM de líquidos iónicos IL con disolventes LM se obtuvieron por dopaje. Las muestras dopadas así generada se proporcionaron para su posterior estudio el mismo día. Para mediciones repetidas se generaron nuevas muestras dopadas, para minimizar la influencia de los oligómeros de ácido acrílico obtenidos por oligomerización de Michael.

2. Ensayo de la tendencia a la polimerización de las muestras dopadas de las distintas fases líquidas P.

30 Para examinar la tendencia a la polimerización de la muestra dopada respectiva, se llenaron tres viales de HPLC (recipientes transparentes con un volumen de llenado de 1,5 ml) con 0,5 ml de la muestra respectiva al aire y luego se sellaron herméticamente con un tapón de presión. Inmediatamente después de la finalización, hasta 92 viales llenos como se describe se suspendieron en un soporte y se dejaron a una temperatura de 120 °C en un horno de convección, mientras el soporte giraba a seis revoluciones por minuto, para asegurar un mezclado completo en los viales (seis veces por minuto, el contenido líquido de cada vial entró en contacto con el tapón de presión). Luego, se registró el tiempo T hasta la polimerización completa de la muestra respectiva en el vial asociado. Para este propósito, las muestras fueron monitorizadas en los viales en la estufa de secado con la ayuda de una cámara de video digital y la película de video fue posteriormente evaluada visualmente.

40 Para cada muestra dopada, se determinaron tres valores correspondientes para T, que fueron promediados aritméticamente. La IP media resultante (en minutos) para las diferentes muestras, incluidos sus niveles relevantes asociados de componentes distintos del ácido acrílico, se enumeran a continuación (el contenido se basa en cada caso en la masa total contenida en la muestra respectiva).

Si se emplearon mezclas de líquido iónico y disolvente como aditivo, entonces la relación en peso de líquido iónico con respecto a disolvente o mezcla de disolventes (IL/IM) era 20/80.

Tabla 6 Periodos de inhibición para mezclas estabilizadas de AA con fenotiazina y disolvente o fenotiazina y líquido iónico o fenotiazina y líquido iónico y disolvente.

Aditivo		Inhibidor		Periodo de inhibición
LM, IL o IL/IM	Concentración	Compuesto	Concentración	
	ppm		ppm	min
-	-	-	-	240 min
DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	317 min
sulfolano	1000 ppm	PTZ	20 ppm	330 min
agua desionizada	1000 ppm	PTZ	20 ppm	327 min
benzonitrilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	334 min
ácido acético	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 min
ácido propiónico	1000 ppm	PTZ	20 ppm	337 min
succinato de dimetilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	348 min
benzoato de metilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 min
g-butirolactona	1000 ppm	PTZ	20 ppm	361 min
acetonitrilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	335 min
ciclohexanona	1000 ppm	PTZ	20 ppm	75 min
metilbutilcetona	1000 ppm	PTZ	20 ppm	309 min
morfolina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	410 min
etilenglicol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	365 min
Pluriol A 500 E	1000 ppm	PTZ	20 ppm	320 min
Pluriol E 400	1000 ppm	PTZ	20 ppm	292 min
Agnique AMD 3 L	1000 ppm	PTZ	20 ppm	405 min
Cetiol B	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 min
Plastomoll DOA	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 min
Agnique FOH 898	1000 ppm	PTZ	20 ppm	332 min
Agnique AMD 10	1000 ppm	PTZ	20 ppm	335 min
etilendiamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	341 min
3-(dimetilamino)-1-propilamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	407 min
N-metilimidazol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	366 min
dimetiletilenurea	1000 ppm	PTZ	20 ppm	313 min
Agnique AE 3 2 EH	1000 ppm	PTZ	20 ppm	279 min
alcohol bencílico	1000 ppm	PTZ	20 ppm	355 min
ftalato de dimetilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	348 min
Dowtherm A	1000 ppm	PTZ	20 ppm	323 min
anisacetal	1000 ppm	PTZ	20 ppm	320 min

(continuación)

Aditivo		Inhibidor		Periodo de inhibición
LM, IL o IL/IM	Concentración	Compuesto	Concentración	
	ppm		ppm	min
decahidronaftaleno	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 min
Agnique FOH 9 OC	1000 ppm	PTZ	20 ppm	255 min
Proglyme	1000 ppm	PTZ	20 ppm	339 min
NMP	1000 ppm	PTZ	20 ppm	343 min
acetato de EMIM	1000 ppm	PTZ	20 ppm	296 min
acetato de EMIM / DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	378 min
acetato de EMIM / benzonitrilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 min
acetato de EMIM / succinato de dimetilo	36 ppm	PTZ	20 ppm	372 min
acetato de EMIM / gamma-butirolactona	1000 ppm	PTZ	20 ppm	414 min
acetato de EMIM / acetonitrilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	411 min
acetato de EMIM / metilbutilcetona	29 ppm	PTZ	20 ppm	351 min
acetato de EMIM / etilendiamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	356 min
acetato de EMIM / 3-(dimetilamino)-1-propilamina	25 ppm	PTZ	20 ppm	422 min
acetato de EMIM / N-metilimidazol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	451 min
acetato de EMIM / Proglyme	33 ppm	PTZ	20 ppm	395 min
isononanoato de EMIM	1000 ppm	PTZ	20 ppm	379 min
isononanoato de EMIM / DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	373 min
isononanoato de EMIM / g-butirolactona	33 ppm	PTZ	20 ppm	368 min
isononanoato de EMIM / metilbutilcetona	40 ppm	PTZ	20 ppm	382 min
isononanoato de EMIM / etilendiamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 min
isononanoato de EMIM / 3-(dimetilamino)-1-propilamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	575 min
isononanoato de EMIM / N-metilimidazol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	469 min
isononanoato de EMIM / Proglyme	44 ppm	PTZ	20 ppm	333 min
etilsulfato de EMIM	29 ppm	PTZ	20 ppm	386 min
etilsulfato de EMIM / gamma-butirolactona	1000 ppm	PTZ	20 ppm	361 min
etilsulfato de EMIM / acetonitrilo	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 min
etilsulfato de EMIM / metilbutilcetona	44 ppm	PTZ	20 ppm	329 min
etilsulfato de EMIM / etilendiamina	25 ppm	PTZ	20 ppm	362 min

(continuación)

Aditivo		Inhibidor		Periodo de inhibición
LM, IL o IL/IM	Concentración	Compuesto	Concentración	
	ppm		ppm	min
etilsulfato de EMIM / 3-(dimetilamino)-1-propilamina	29 ppm	PTZ	20 ppm	372 min
etilsulfato de EMIM / N-metilimidazol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	381 min
etilsulfato de EMIM / Proglyme	50 ppm	PTZ	20 ppm	352 min
etercarboxilato de TBA	22 ppm	PTZ	20 ppm	378 min
etercarboxilato de TBA / metilbutilcetona	50 ppm	PTZ	20 ppm	336 min
etercarboxilato de TBA / morfolina	33 ppm	PTZ	20 ppm	344 min
etercarboxilato de TBA / Agnique AMD 10	1000 ppm	PTZ	20 ppm	353 min
etercarboxilato de TBA / etilendiamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	366 min
etercarboxilato de TBA / 3-(dimetilamino)-1-propilamina	1000 ppm	PTZ	20 ppm	440 min
etercarboxilato de TBA / N-metilimidazol	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 min
etercarboxilato de TBA / Proglyme	50 ppm	PTZ	20 ppm	338 min
Pluriol A500 E = metilpolietilenglicol, Pluriol E 400 = polietilenglicol; Dowtherm A = mezcla eutéctica de difenilo y óxido de difenilo; Agnique AMD 3L = dimetilamida de ácido láctico; Agnique FOH 9 OC = alcohol graso oleílico / cetílico; Agnique FOH 898 = alcohol caprílico; Agnique AE 32 EH = lactato de 2-etilhexilo.				

Ejemplo 3

Se determinó la solubilidad de la fenotiazina en mezclas del 20% en peso de líquido iónico y el 80% en peso de disolvente, añadiendo gradualmente fenotiazina a las soluciones a temperatura ambiente, hasta que se detectó un precipitado claro de fenotiazina. Del mismo modo, se determinó la solubilidad de la fenotiazina en el disolvente puro.

- 5 Se examinaron los siguientes disolventes: sulfato de dimetilo (DMSO), sulfolano, agua desionizada, benzonitrilo, ácido acético, ácido propiónico, succinato de dimetilo, benzoato de metilo, γ -butirolactona, acetonitrilo, ciclohexanona, metilbutilcetona, morfolina, etilenglicol, metilpolietilenglicol Mw 500 (Pluriol A 500 E), polietilenglicol Mw 400 (Pluriol E 400), dimetilamida de ácido láctico (Agnique AMD 3 L), adipato de dibutilo (Cetiol B), adipato de di-(2-etilhexilo) (Plastomoll DOA), n-octanol (Agnique FOH 898), dimetilamida de ácido graso C10 (Agnique AMD 10), etilendiamina,
- 10 3-(dimetilamino)-1-propilamina, N-metilimidazol, dimetiletilenurea, lactato de 2-etilhexilo (Agnique AE 3-2 EH), alcohol bencílico, ftalato de dimetilo una mezcla eutéctica de bifenilo y óxido de difenilo (Dowtherm A), anisacetal, decahidronaftaleno, alcohol graso oleílico/cetílico (Agnique FOH 9 OC), dipropilenglicol-dimetil éter (Proglyme).

Las solubilidades relativas de fenotiazina en una mezcla de líquido iónico y disolvente, con respecto a la solubilidad de fenotiazina en disolvente puro, se representan en las figuras 1 a 4. Se puede ver que con disolventes próticos tales como ácido acético, ácido propiónico, agua, etilenglicol, etilendiamina solo se observa un ligero efecto de aumento de la solubilidad o un efecto de reducción de la solubilidad.

15

Ejemplo 4

El diagrama de fases (diagrama triangular) del sistema fenotiazina / progluma / acetato de EMIM se determinó a temperatura ambiente. El diagrama de fases está representado en la Figura 5. En el diagrama triangular, las esquinas corresponden a las sustancias puras. Los lados del triángulo corresponden a mezclas binarias. Las proporciones de

20

fenotiazina/Proglyme/acetato de EMIM en cualquier punto P se dan a través de las intersecciones de los paralelos de los lados por P con los otros lados. El comportamiento de fase (monofásico, dos fases líquido / líquido, dos fases sólido / líquido, trifásico) en los puntos seleccionados se indica mediante símbolos.

- 5 Se puede ver que incluso pequeñas adiciones del líquido iónico aumentan la solubilidad de la fenotiazina en el disolvente, observándose un aumento lineal hasta la solubilidad en el líquido iónico puro. También se puede ver que una incompatibilidad entre el líquido iónico y el disolvente (formación de dos fases líquidas) se elimina mediante la adición de fenotiazina por encima de una cierta concentración.

Ejemplo 5

- 10 El diagrama de fases (diagrama triangular) del sistema fenotiazina / progluma / etilsulfato de EMIM se determinó a temperatura ambiente. El diagrama de fases está representado en la Figura 6. En el diagrama triangular, las esquinas corresponden a las sustancias puras. Los lados del triángulo corresponden a mezclas binarias. Las proporciones de fenotiazina/Proglyme/etilsulfato de EMIM en cualquier punto P se dan a través de las intersecciones de los paralelos de los lados por P con los otros lados. El comportamiento de fase (monofásico, dos fases líquido / líquido, dos fases sólido / líquido, trifásico) en los puntos seleccionados se indica mediante símbolos.
- 15 Se puede ver que incluso pequeñas adiciones del líquido iónico aumentan la solubilidad de la fenotiazina en el disolvente, observándose un aumento lineal o un ligero efecto sinérgico hasta la solubilidad en el líquido iónico puro. También se puede ver que una incompatibilidad entre el líquido iónico y el disolvente (formación de dos fases líquidas) se elimina mediante la adición de fenotiazina por encima de una cierta concentración.

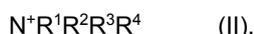
REIVINDICACIONES

1. Composición para la terminación inmediata de una polimerización por radicales, que comprende
- 5 a) un inhibidor de la polimerización por radicales seleccionado de entre las fenotiazinas,
b) un disolvente aprótico y
c) un líquido iónico.
2. Composición según la reivindicación 1, conteniendo la composición al menos el 20 % en peso de inhibidor, con respecto al peso total de los componentes a), b) y c).
3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que la relación en peso de disolvente aprótico con respecto a líquido iónico se encuentra en el intervalo de 100 : 1 a 1 : 10.
- 10 4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente aprótico presenta una permitividad estática relativa ϵ_r como sustancia pura líquida a una temperatura de 293,15 K y una presión de $1,0133 \cdot 10^5$ Pa en el intervalo de 3 a 50, preferentemente de 5 a 38.

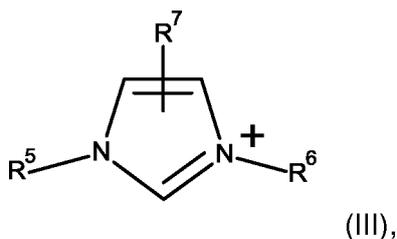
5. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el disolvente aprótico presenta una posición en el espacio de solubilidad de Hansen, que **se caracteriza por**

15
$$\sqrt{4(\delta_D - 17)^2 + (\delta_P - 11)^2 + (\delta_H - 6)^2} \leq 9.$$

6. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el inhibidor es fenotiazina.
7. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el disolvente aprótico se selecciona de hidrocarburos, éteres, ésteres, amidas, nitrilos, acetales o mezclas de los mismos.
- 20 8. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, en la que el líquido iónico comprende un catión orgánico seleccionado cationes de amonio cuaternario, oxonio, sulfonio, fosfonio, uronio, tiouronio y guanidinio.
9. Composición según la reivindicación 8, en la que el catión orgánico se selecciona de iones amonio cuaternario de la fórmula (II)



- 25 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 , independientemente entre sí, representan restos alquilo, que pueden estar sustituidos con grupos heterofuncionales y que pueden formar sistemas de anillos alifáticos entre sí, iones imidazolio de fórmula (III)



- 30 en la que R^5 representa hidrógeno o alquilo, R^6 representa alquilo y R^7 representa hidrógeno o alquilo, derivados de piridinio N-sustituidos, derivados de pirazolio N,N'-disustituidos y derivados de guanidinio.
10. Composición según una de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el líquido iónico comprende un anión seleccionado de carboxilatos, sulfonatos, fosfonatos, haluros, bis(trifluorosulfon)imididas, tetracloruro de aluminio, fluoruro de fósforo o dicianimididas.
- 35 11. Composición según la reivindicación 10, en la que el anión se selecciona de carboxilatos de alquilo, carboxilatos o alquilsulfonatos que contienen poliéter.
12. Uso de la composición de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores para la estabilización de monómeros polimerizables por radicales frente a la polimerización por radicales.
- 40 13. Uso según la reivindicación 12, en el que los monómeros polimerizables por radicales se seleccionan de 1-olefinas, haluros de vinilo, compuestos aromáticos de vinilo, vinil éteres, ésteres vinílicos, vinilamidas, ácidos vinilcarboxílicos, ácidos vinilaromticocarboxílicos, ácidos acrílicos, ésteres de ácido acrílico, acrilamidas, acrilonitrilos y ésteres alílicos.
14. Procedimiento para la terminación inmediata de polimerizaciones por radicales, en el que la composición según

una de las reivindicaciones 1 a 11 se añade a un sistema de polimerización por radicales.

15. Procedimiento según la reivindicación 14, en el que

- 5 (i) se registra el inicio de la polimerización por radicales no controlada en el sistema, cuando el aumento de temperatura del sistema por tiempo se encuentra por encima de un valor predeterminado, y
- (ii) la composición según una de las reivindicaciones 1 a 11 se introduce en el sistema de polimerización por radicales.

FIG. 1

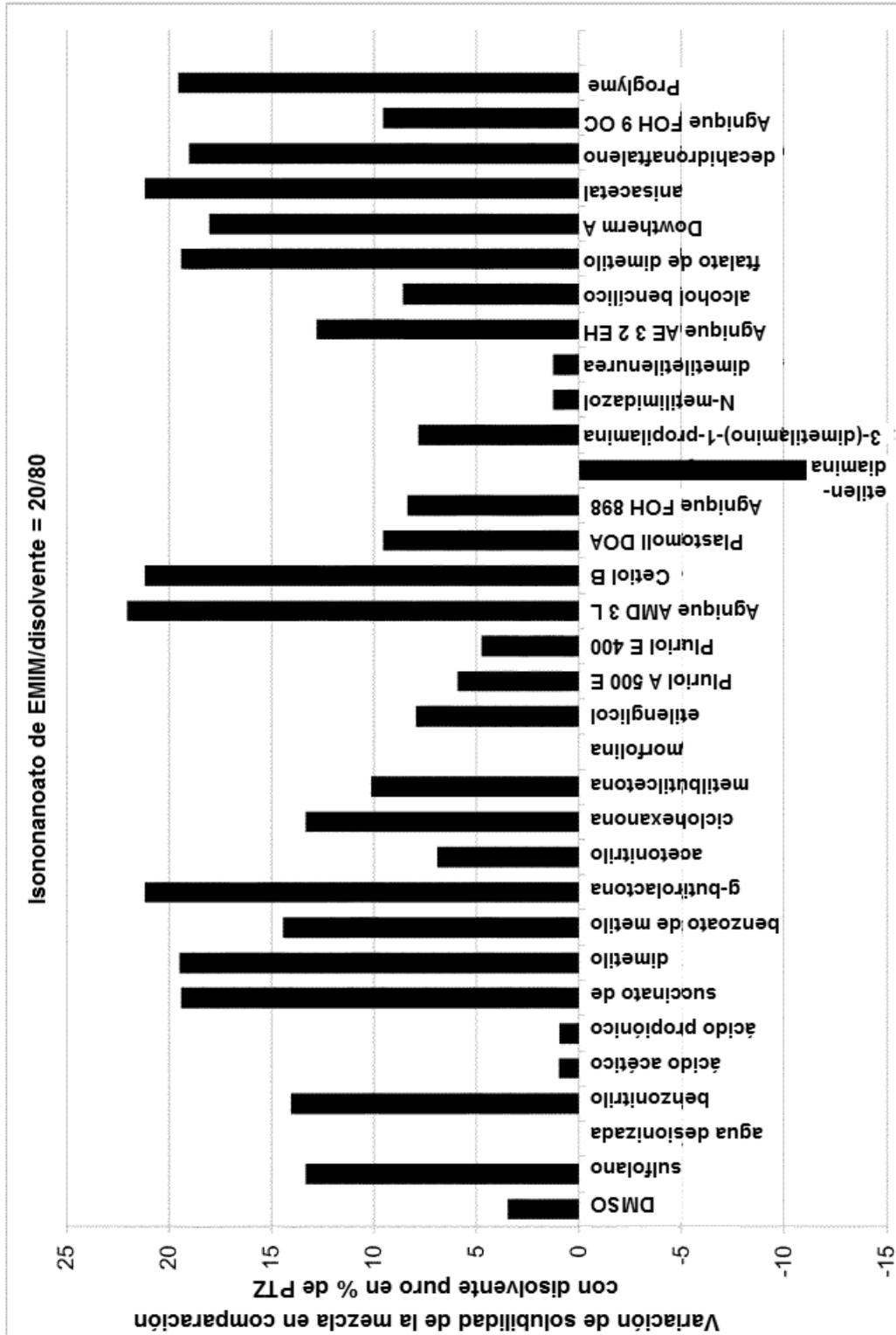


FIG. 2

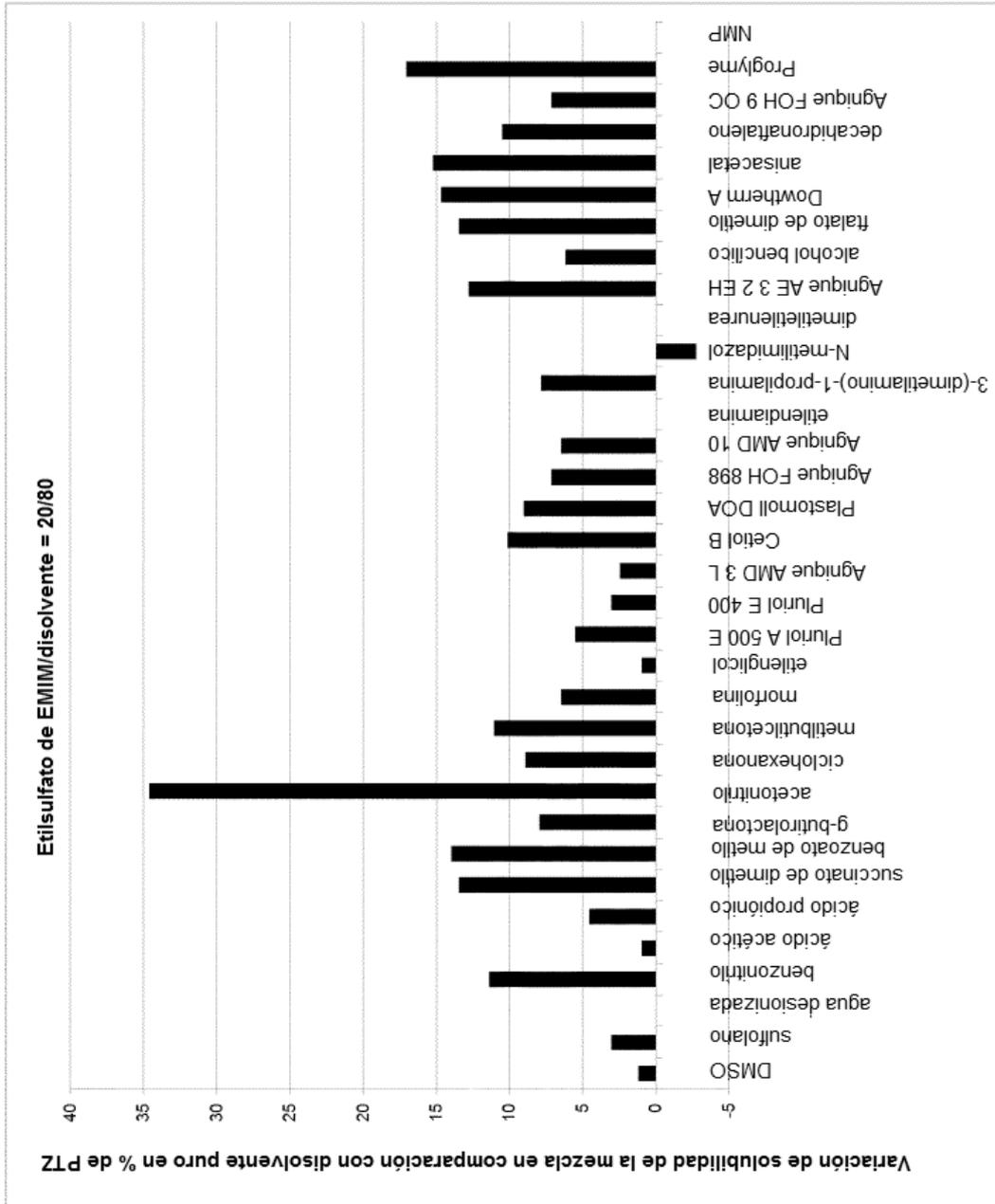


FIG. 3

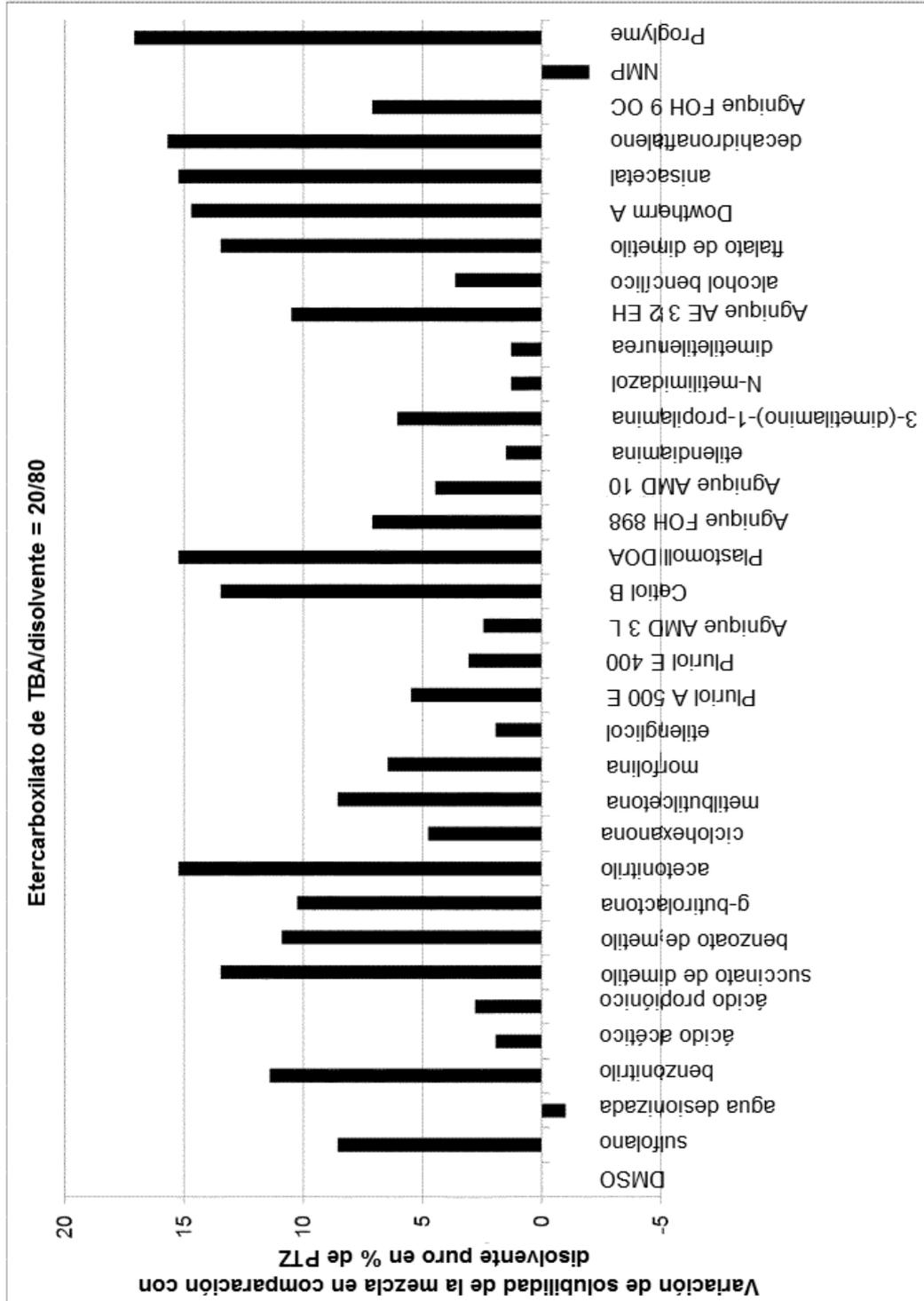


FIG. 4

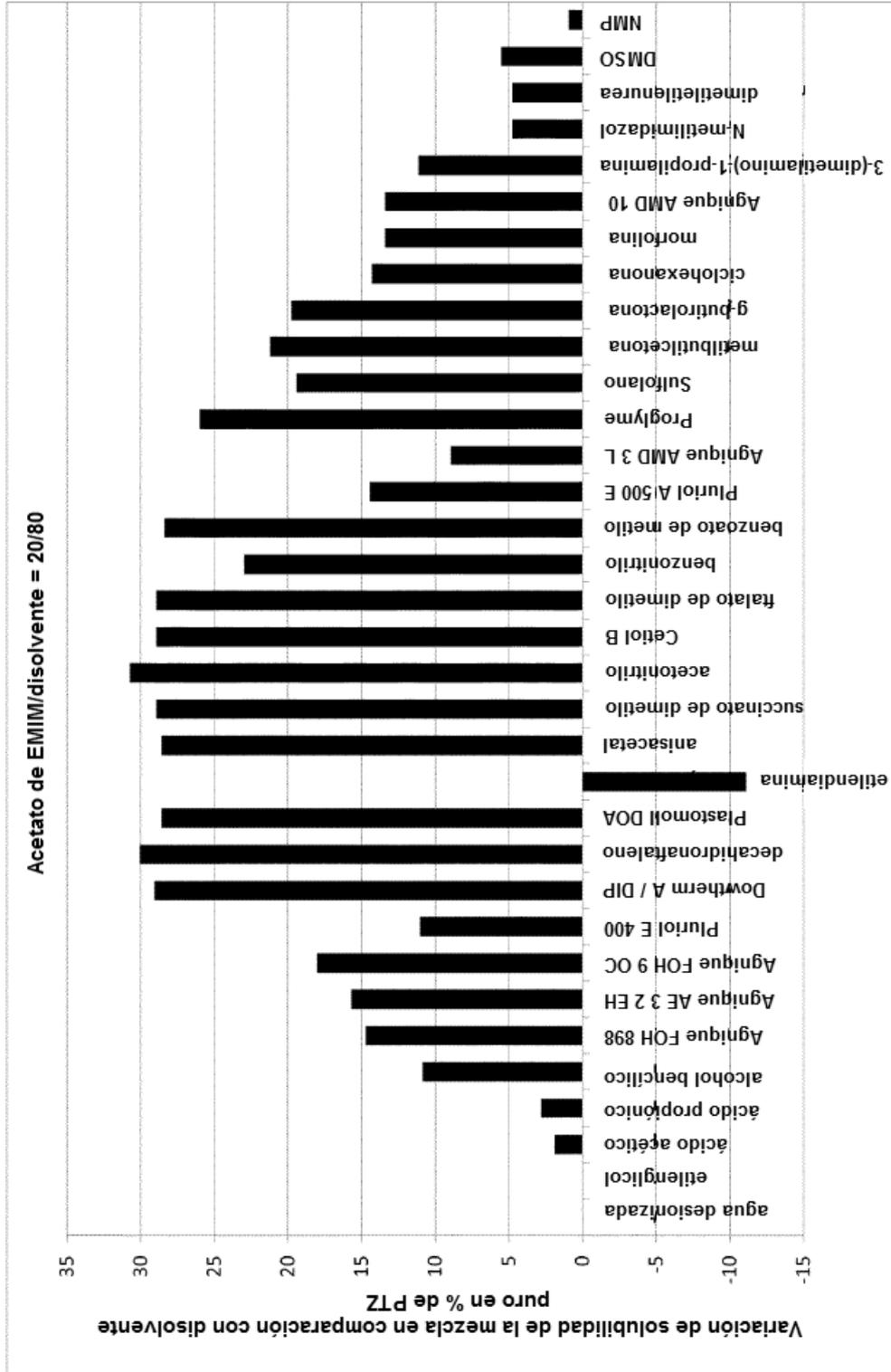


FIG. 5

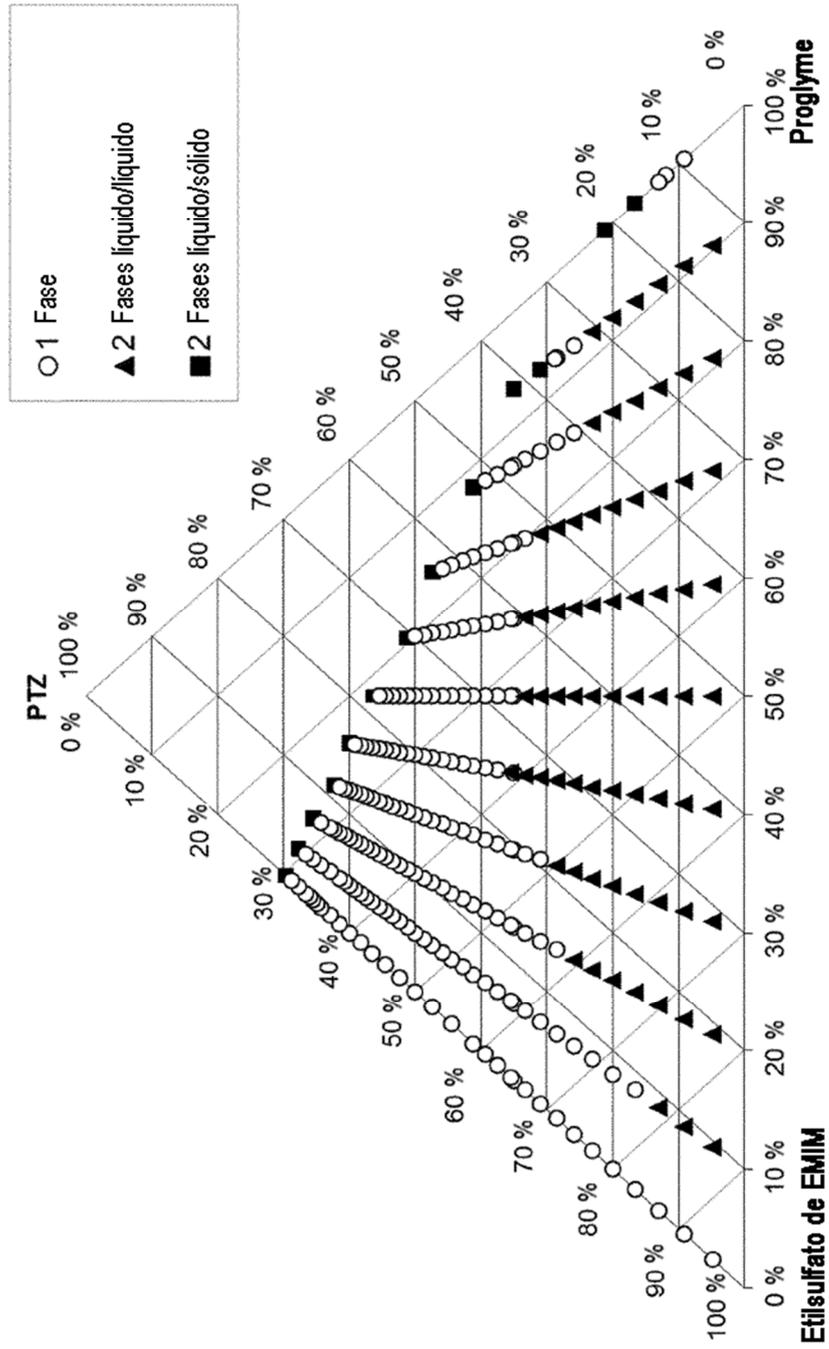


FIG. 6

