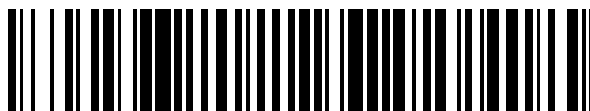


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 802 575**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C08F 12/08 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

C08F 2/38 (2006.01)

C08F 2/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.02.2017 PCT/IB2017/050718**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.08.2017 WO17137924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.02.2017 E 17709480 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3414217**

54 Título: **Composiciones para el control e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo y procedimientos de uso de los mismos**

30 Prioridad:

13.02.2016 IN 201621005100

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

20.01.2021

73 Titular/es:

DORF KETAL CHEMICALS (INDIA) PRIVATE LIMITED (100.0%)

Dorf Ketal Tower, D'Monte Street, Orlem, Malad (W) Mumbai 400 064, Maharashtra, IN

72 Inventor/es:

SUBRAMANIYAM, MAHESH

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 802 575 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

Composiciones para el control e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo y procedimientos de uso de los mismos

Campo de la invención:

5 La presente invención describe composiciones para el control e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, y procedimientos de uso de los mismos, en las que el monómero aromático de vinilo incluye estireno, en donde la mejora comprende una composición de al menos una amina con una mezcla de uno o más metiluros de quinona o derivados de los mismos y uno o más compuestos fenólicos.

10 En una forma de realización, la presente invención describe un procedimiento de preparación de una composición aditiva mejorada de la presente invención para el control e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, en donde la mejora comprende la preparación de una composición que comprende al menos una amina en combinación con una mezcla de uno o más metiluro de quinona o derivado del mismo y uno o más compuestos fenólicos.

15 En otra forma de realización, la presente invención describe un procedimiento para control e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno empleando una composición aditiva mejorada de la presente invención, en donde la mejora comprende tratar la corriente que contiene monómeros aromáticos de vinilo con una composición que comprende al menos una amina en combinación con una mezcla de uno o más metiluros de quinona o derivados de los mismos y uno o más compuestos fenólicos.

Antecedentes de la invención:

20 La polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno durante el tratamiento es motivo de preocupación ya que provoca la formación de polímeros no deseados y da como resultado una pérdida de rendimiento del producto final y hace que el procedimiento no sea económico.

En la técnica se ha informado el uso de inhibidores y retardadores, y la combinación de los mismos para superar el problema de la polimerización del estireno.

25 El problema de usar solo los inhibidores es que estos deben agregarse continuamente o a intervalos regulares, porque una vez que se consumen, se reiniciará la polimerización.

El problema de usar solo los retardadores es que estos no son muy efectivos para reducir la polimerización del estireno a un nivel de inhibición sustancial o al nivel aceptable de inhibición.

30 La técnica anterior propone una composición que comprende una combinación de (a) un metiluro de quinona (QM) y (b) 4 hidroxí-2,2,6,6-tetrametil-1-óxido (4HT) como inhibidor de polimerización de estireno. Sin embargo, el inventor ha encontrado [refiérase a ejemplos y datos correspondientes] que el problema principal de usar esta composición conocida de QM y 4HT es que el problema de polimerización no se resuelve incluso con cantidades mayores de la composición.

35 La técnica anterior también propone una composición que comprende una combinación de (a) un metiluro de quinona (QM) y (b) un compuesto fenólico de 2,6-di-ter-butilfenol (2,6 DTBP) como inhibidor de la polimerización de estireno. Sin embargo, el inventor ha encontrado [refiérase a ejemplos y datos correspondientes] que el problema principal de usar esta composición conocida de QM y 2,6 DTBP es que el problema de la polimerización no se resuelve incluso con cantidades mayores de la composición.

40 El documento US 2011/297878 divulga una composición que comprende una combinación de un derivado de metiluro de quinona y un compuesto de fenol.

El documento WO 2014/030131 divulga una composición para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, que consiste en una combinación de derivado de metiluro de quinona y amina alifática terciaria que consiste en triisopropanolamina (TIPA), N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxietil) etilendiamina (THEED).

45 El documento WO 2013/102930 divulga una composición aditiva a base de amina para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, la cual comprende una combinación de un metiluro de quinona o un derivado del mismo, un compuesto de nitróxido y adicionalmente una amina alifática terciaria.

El documento US 2004/034247 divulga una composición que comprende una combinación de un derivado de metiluro de quinona, un compuesto de hidroxilamina y un compuesto de catecol.

50 Por lo tanto, la industria apunta a una composición aditiva en la que la cantidad de QM y compuesto fenólico se pueda reducir o minimizar para que la composición resultante sea económica y segura para el ser humano.

Cualquier esfuerzo para reducir o minimizar el consumo de QM y/o compuesto fenólico disminuirá los problemas de la industria.

Necesidad de la invención:

5 Por lo tanto, todavía existe la necesidad de una composición aditiva mejorada y un procedimiento para su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno empleando dicha composición, en donde la composición aditiva no solo es adecuada para un control sustancial e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, sino que también comprende cantidades sustancialmente reducidas o minimizadas de QM y/o compuesto fenólico.

Problema a solucionarse por medio de la invención:

10 Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una solución a los problemas industriales existentes descritos anteriormente proporcionando una composición aditiva mejorada y un procedimiento para su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, en donde la composición aditiva no solo es adecuada para el control sustancial y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, sino que también comprende cantidades sustancialmente reducidas o minimizadas de QM y/o compuesto fenólico.

Objetos de la invención:

20 Por consiguiente, el objetivo principal de la presente invención es proporcionar una composición aditiva a base de amina eficaz y mejorada y un procedimiento de su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, en donde la composición aditiva no solo es adecuada para un control sustancial e inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, sino que también comprende cantidades sustancialmente reducidas o minimizadas de QM y/o compuestos fenólicos. Cualquier esfuerzo para reducir o minimizar el consumo de QM y/o compuesto fenólico en cualquier medida disminuirá los problemas de la industria, y se espera que sea preferida por la industria frente a las composiciones conocidas que comprenden QM y/o compuestos fenólicos.

25 Otro objeto principal de la presente invención es proporcionar una composición aditiva a base de amina que sea eficaz y mejorada y un procedimiento para su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, en la que la composición aditiva comprenda una cantidad sustancialmente reducida o minimizada de QM y/o compuesto fenólico, y que aún sea adecuada para el control sustancial y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, y todavía se requiera en dosis relativamente más bajas en comparación con la dosis de combinación de QM y compuestos fenólicos para lograr el mismo nivel o mejor de control e inhibición de la polimerización de estireno.

35 También es un objeto de la presente invención proporcionar una composición aditiva a base de amina, eficaz y mejorada, y un procedimiento para su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, en donde la composición aditiva comprenda al menos una amina, y o una cantidad reducida o minimizada de uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos, y todavía sea adecuada para el control sustancial y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, y todavía se requiera en dosis relativamente más bajas en comparación con la dosis de combinación de QM y/o compuestos fenólicos para lograr el mismo o mejor nivel de control e inhibición de la polimerización de estireno, y en donde la amina comprenda amina alifática terciaria que contiene un grupo -OH en la cadena alquílica.

40 La presente invención tiene como objetivo particular proporcionar una composición aditiva basada en amina que sea efectiva y mejorada y un procedimiento para su uso y preparación, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, en donde la composición aditiva comprenda al menos una amina en combinación con cantidades reducidas o minimizadas de uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos y todavía sea adecuada para el control sustancial y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, y todavía se requiera en dosis relativamente más bajas en comparación con la dosis de combinación de QM y/o compuestos fenólicos para lograr el mismo o mejor nivel de control e inhibición de la polimerización de estireno, y en donde la amina comprenda amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena alquílica y, por lo tanto, que la composición de la presente invención no solo sea económica, sino que también sea ecológica.

50 La presente invención apunta particularmente a mejorar el rendimiento de composiciones aditivas que comprenden una combinación de QM y compuestos fenólicos, en donde la presente composición comprende una combinación de uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos, y además comprende al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena alquílica.

55 La presente invención tiene como objetivo mejorar el rendimiento de composiciones aditivas que comprenden una combinación de QM y compuestos fenólicos en un intervalo más amplio de duración del tratamiento y temperatura, en donde la composición comprende una combinación de uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos, y además

comprende al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena de alquilo.

5 La presente invención tiene como objetivo mejorar el rendimiento de composiciones aditivas que comprenden una combinación de QM y compuestos fenólicos en un rango más amplio de temperatura y en presencia de aire, en donde la composición comprende una combinación de uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos, y además comprende al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena de alquilo.

Debe observarse que, según la presente invención, el término "metiluro de quinona" o "QM" pretende incluir "derivados del metiluro de quinona".

10 Otros objetos y ventajas de la presente invención serán más evidentes a partir de la siguiente descripción cuando se lean junto con ejemplos que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Descripción y formas preferidas de realización de la invención:

15 Con el objetivo de superar los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente y lograr los objetos de la presente invención descritos anteriormente, el inventor ha descubierto que cuando se agrega al menos una amina alifática terciaria que contiene grupo hidroxilo en la cadena de alquilo a la composición que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, entonces, de manera sorprendente e inesperada, no solo se mejora sustancialmente la eficacia de control e inhibición de la polimerización de la composición que comprende la combinación de QM y compuestos fenólicos, sino que también se controla e inhibe de modo sorprendente e inesperado la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, a un nivel mejorado con una dosificación sustancialmente reducida y minimizada de QM y compuestos fenólicos en una composición que comprende al menos una amina alifática terciaria que contiene grupo hidroxilo en la cadena de alquilo, y uno o más QM y uno o más compuestos fenólicos, que hace que la composición actual sea económica y económica.

25 Con el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente de la técnica anterior y lograr los objetos de la presente invención descritos anteriormente, el inventor ha descubierto que cuando se agrega la amina alifática terciaria que comprende tris (2-hidroxipropil) amina (TIPA) a una composición que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, entonces, de manera sorprendente e inesperada, no solo se mejora sustancialmente la eficacia de control e inhibición de polimerización de la composición que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, sino que la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno, de forma sorprendente e inesperada también se controla e inhibe a un nivel mejorado con una dosificación sustancialmente reducida y minimizada de la combinación de QM y compuestos fenólicos en dicha composición.

35 Con el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente de la técnica anterior y lograr los objetos de la presente invención descritos anteriormente, el inventor también ha descubierto que cuando la amina alifática terciaria comprende N,N,N',N' tetrakis (2 - hidroxipropil) etilendiamina (Quadrol®), 2,2',2'',2'''-(1,2-etanodiildinitrilo) tetraetanol (THEED), una mezcla de los mismos se agrega a una composición que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, entonces también se mejora la eficiencia de control e inhibición de la polimerización de la composición de la técnica anterior que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, y también se controla e inhibe a un nivel mejorado la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, pero de manera sorprendente e inesperada, con una dosis marginalmente aumentada de la composición en comparación con la dosis de la composición que comprende QM, compuesto fenólico y TIPA. Por lo tanto, las composiciones que comprenden N,N,N',N' tetrakis (2-hidroxipropil) etilendiamina (Quadrol®), 2,2',2'',2'''-(1,2-etanodiildinitrilo) tetraetanol (THEED), o una mezcla de los mismos con una combinación de QM y compuestos fenólicos son la segunda forma preferida de realización de la presente invención.

45 Con el objetivo de superar los problemas descritos anteriormente de la técnica anterior y lograr los objetos de la presente invención descritos anteriormente, el inventor también ha descubierto que cuando la amina alifática terciaria comprende trietanolamina (TEA), monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), y/o tris [N-butilamina] (TBA) se agrega a una composición que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos, entonces no se mejora la eficiencia de control e inhibición de la polimerización de la composición de la técnica anterior que comprende una combinación de QM y compuestos fenólicos. Por lo tanto, las composiciones que comprenden trietanolamina (TEA), monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) y/o tris [N-butilamina] (TBA) con una combinación de QM y compuestos fenólicos no son de acuerdo con la presente invención.

50 Por consiguiente, en la primera forma de realización, la presente invención se refiere a una composición aditiva a base de amina, mejorada para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, que comprende:

(A) uno o más metiluros de quinona o derivados del mismo (QM),

55 (B) uno o más compuestos fenólicos, y

caracterizada porque dicha composición comprende, además:

(C) al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena de alquilo;

en la que el metiluro de quinona o derivados del mismo (QM) comprenden metiluro de bencil quinona, preferiblemente 4-bencilideno, 2,6-di-terc-butil ciclohexa-2,5-dienona;

5 en donde el compuesto fenólico comprende 2,6-di-terc-butilfenol (2,6 DTBP), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), o una mezcla de los mismos; y

en donde la amina alifática terciaria comprende tri-isopropanol amina o tris (2-hidroxiopropil) amina (TIPA), N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxietyl) etilendiamina (THEED), N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxiopropil) etilendiamina (Quadrol®), o una mezcla de los mismos.

10 Por consiguiente, en la segunda forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para usar la composición aditiva de la primera forma de realización de la presente invención para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en donde el procedimiento comprende tratar los monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, con la composición aditiva de la primera forma de realización de la presente invención.

15 Por consiguiente, en la tercera forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en el que el procedimiento comprende agregar la composición aditiva de la primera forma de realización de la presente invención a la corriente que comprende monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, la amina de la presente invención hace que la presente composición sea económica y ecológica.

20 De acuerdo con la forma de realización más preferida de la presente invención, la amina alifática terciaria que contiene grupo hidroxilo en la cadena de alquilo comprende tri-isopropanol amina o tris (2-hidroxiopropil) amina (TIPA).

25 De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, la amina alifática terciaria que contiene grupo hidroxilo en la cadena de alquilo puede comprender N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxietyl) etilendiamina (THEED), N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil) etilendiamina (Quadrol®), o una mezcla de las mismas. Sin embargo, como se ha descrito anteriormente en el presente documento, las composiciones que comprenden N,N,N',N' tetraquis (2-hidroxiopropil)etilendiamina (Quadrol®), 2,2',2",2""- (1,2-etanodiiidinitrilo) tetraetanol (THEED), o una mezcla de los mismos con una combinación de QM y compuestos fenólicos son la segunda forma de realización preferida de la presente invención.

30 La presente invención se refiere a una composición aditiva a base de amina, mejorada para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, que comprende:

(A) uno o más metiluros de quinona o derivados del mismo (QM),

(B) uno o más compuestos fenólicos, y

caracterizada porque dicha composición comprende, además:

(C) al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena de alquilo,

35 en la que el metiluro de quinona o derivados de la misma (QM) comprende metiluro de bencil quinona, preferiblemente 4-bencilideno, 2,6-di-terc-butil ciclohexa-2,5-dienona;

en donde el compuesto fenólico comprende 2,6-di-terc-butilfenol (2,6 DTBP), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), o una mezcla de los mismos; y

en donde dicha amina alifática terciaria comprende tri-isopropanol amina (TIPA).

40 La presente invención se refiere a la composición aditiva en la que la amina alifática terciaria que contiene grupo hidroxilo en la cadena alquilo comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxietyl) etilendiamina (THEED), N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil) etilendiamina (Quadrol®), o una mezcla de las mismas.

La presente invención se refiere a una composición aditiva a base de amina mejorada para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, que comprende:

45 (A) uno o más metiluros de quinona o derivados del mismo (QM),

(B) uno o más compuestos fenólicos, y

caracterizada porque dicha composición comprende, además:

(C) al menos una amina que comprende amina alifática terciaria que contiene grupo -OH en la cadena de alquilo,

en la que dicho metiluro de quinona o derivados del mismo (QM) comprenden metilato de bencil-quinona, preferiblemente 4-bencilideno, 2,6-di-terc-butil ciclohexa-2,5-dienona;

en donde dicho compuesto fenólico comprende 2,6-di-terc-butilfenol (2,6 DTBP), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), o una mezcla de los mismos; y

5 en donde dicha amina alifática terciaria se selecciona del grupo que comprende:

i) tris (2-hidroxipropil) amina (TIPA);

ii) y puede comprender adicionalmente N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxipropil) etilendiamina (Quadrol®);

iii) N,N N',N'-tetrakis (2-hidroxietil) etilendiamina (THEED); y

iv) una mezcla de las mismas.

10 El inventor ha descubierto que cuando la composición de la presente invención comprende al menos una de las aminas terciarias alifáticas de la presente invención, la eficiencia de la QM y los compuestos fenólicos para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno, se mejora sustancialmente de modo sorprendente e inesperado a un nivel mejorado que también se encuentra en dosis sustancialmente reducidas o minimizadas de QM y compuestos fenólicos, haciendo de este modo que la composición de la presente invención sea
15 relativamente más económica y ecológica.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, el compuesto fenólico comprende 2,6-di-terc-butilfenol (2,6 DTBP), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT) o una mezcla del mismo.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, el compuesto fenólico no comprende hidroquinona (HQ), particularmente no comprende 1,4-bencenodiol o 1,4-dihidroxibenceno, porque el inventor ha
20 descubierto que cuando el compuesto fenólico es HQ y está en combinación con el QM, entonces, de manera sorprendente e inesperada, la adición de la amina alifática terciaria de la presente invención no mejora la eficacia de control e inhibición de la polimerización con una cantidad reducida de QM y HQ.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, dicho metiluro de quinona o derivados del mismo (QM) comprenden metiluro de bencil-quinona, preferiblemente 4-bencilideno, 2,6-di-terc-butil ciclohexa-2,5-
25 dienona.

Cabe señalar que dicho metiluro de quinona o derivados del mismo en el presente documento pueden denominarse QM.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, en la mezcla de QM y compuesto fenólico, el QM puede tomarse en una cantidad que varía de 0,2 a 99,8% en peso y el compuesto fenólico puede tomarse en
30 una cantidad que varía de 99,8 a 0,2% en peso de la mezcla de QM y el compuesto fenólico.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, la mezcla de QM y el compuesto fenólico puede comprender QM y el compuesto fenólico en una relación en peso que varía de 99,8:0,2 a 0,2:99,8.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, dicha amina alifática terciaria o mezcla de las mismas se toma en una cantidad que varía de 0,01 a 70% en peso de la composición, que varía preferiblemente
35 de 0,1 a 50% en peso de la composición, más preferiblemente que varía de 0,5 a 30% en peso de la composición; incluso más preferiblemente que varía de 1 a 20% en peso de la composición.

Se puede observar que la corriente que comprende monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, puede denominarse corriente de monómero o corriente de monómeros aromáticos de vinilo.

De acuerdo con una de las formas de realización preferidas de la presente invención, la composición de la presente
40 invención puede añadirse a la corriente que contiene monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno en una cantidad que varía de 0,01 ppm a 5000 ppm, preferiblemente que varía de 0,1 ppm a 3000 ppm, más preferiblemente que varía de 1 ppm a 2000 ppm, incluso más preferiblemente que varía de 5 ppm a 2000 ppm en peso de la corriente de los monómeros, que incluyen estireno.

Por consiguiente, en la segunda forma de realización, la presente invención también se refiere a un procedimiento de
45 uso de la composición aditiva a base de amina descrita anteriormente de la presente invención para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en donde el procedimiento comprende tratar los monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, con dicha composición aditiva de la primera forma de realización de la presente invención.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, uno o más de dichos QM, uno o más de
50 dichos compuestos fenólicos, y dicha amina alifática terciaria pueden añadirse a la corriente de monómeros individualmente o después de mezclar entre sí.

Se puede observar que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, a la cual se hace referencia en su totalidad, se consideran incluidas en el presente procedimiento de uso de dicha composición aditiva de la presente invención.

5 Por consiguiente, en la tercera forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en la que el procedimiento comprende añadir dicha composición aditiva a base de amina de la primera forma de realización de la presente invención descrita aquí a la corriente que comprende monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen el estireno.

10 De acuerdo con una de las formas de realización preferidas de la presente invención, el procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, empleando dicha composición aditiva de la presente invención comprende agregar una cantidad que varía de 0,01 ppm a 5000 ppm, preferiblemente que varía de 0,1 ppm a 3000 ppm, más preferiblemente que varía de 1 ppm a 2000 ppm, incluso más preferiblemente que varía de 5 ppm a 2000 ppm de dicha composición a la corriente de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, basado en el peso de los monómeros.

15 De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, uno o más de dichos QM, uno o más de dichos compuestos fenólicos, y dicha amina pueden añadirse a la corriente de monómeros individualmente o después de mezclar entre sí.

20 Se puede observar que se considera que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, al cual se hace referencia en su totalidad, se han que incluyen en el presente procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros vinílicos aromáticos, que incluyen estireno, empleando dicha composición aditiva de la presente invención.

25 De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, la composición de la presente invención se puede mezclar con corriente que contiene monómeros aromáticos de vinilos antes de que la corriente entre en el sistema de tratamiento o después de que la corriente haya entrado en el sistema de tratamiento, aunque preferiblemente la composición se agrega a la corriente que contiene monómeros aromáticos de vinilos antes de que comience su tratamiento, de modo que se evita o minimiza la polimerización de los monómeros aromáticos de vinilo.

De acuerdo con una de las formas de realización de la presente invención, la presente composición puede usarse en un amplio intervalo de temperatura que varía de 50 grados C a 180 grados C, preferiblemente de 60 grados C a 180 grados C.

30 La composición de la presente invención se puede preparar de cualquier manera conocida para preparar las composiciones.

La composición aditiva de la presente invención puede prepararse mediante un procedimiento que comprende:

etapa de mezclar

(A) uno o más metiluros de quinona o derivados del mismo (QM), y

(B) uno o más compuestos fenólicos, y

35 **se caracteriza porque** dicho QM y dichos compuestos fenólicos o mezclas de los mismos se mezclan adicionalmente con

(C) dicha amina terciaria alifática;

en donde el metiluro de quinona o derivado del mismo (QM), el compuesto fenólico y la amina terciaria alifática son como se describen en la primera forma de realización de la presente invención.

40 También puede observarse que todas las características de la composición de la presente invención descrita en el presente documento, al cual se hace referencia en su totalidad, se consideran incluidas en el presente procedimiento para la preparación de la composición aditiva de la presente invención.

Otras ventajas y formas de realización de la presente invención serán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

45 La presente invención se describe ahora con la ayuda de los siguientes ejemplos, que no están destinados a limitar el alcance de la presente invención, y son para ilustrar el modo y el mejor modo de realizar la presente invención.

Experimentos:

50 En los presentes experimentos, el aditivo de la técnica anterior es una combinación de – metiluro de quinona (4 bencilideno, 2,6 di tert butil ciclohexa - 2,5 dienona) y 2,6 DTBP, o BHA, o BHT, y la presente amina alifática terciaria es TIPA, Quadrol o THEED, y las aminas comparativas son TEA, DEA, MEA o TBA.

Experimento principal:

En los siguientes experimentos, la cantidad pesada de estireno destilado (o corriente de hidrocarburos en g) y la cantidad pesada de aditivos (en ppm en peso de corriente de estireno o hidrocarburo) se tomaron en un reactor tubular equipado con termómetro y entrada y salida de nitrógeno. En estos experimentos, se mantuvo suficiente flujo de N₂ para garantizar una agitación adecuada. Las reacciones se llevaron a cabo a 120°C bajo flujo continuo de nitrógeno en toda la duración como se menciona en las siguientes tablas. Después de la duración seleccionada, el reactor se enfrió por debajo de 10°C sumergiéndolo en hielo picado. El contenido del reactor se vertió luego en un vaso de precipitados. Para este mismo vaso de precipitados, aproximadamente para alrededor de 1,5-2 g de mezcla de polimerización enfriada, se usaron 80 g de metanol para precipitar el polímero formado en la solución de estireno. El precipitado obtenido se filtró, se secó para eliminar el metanol y se pesó. El peso del precipitado formado se informa como % de polímero formado.

Cabe señalar que el estireno se purificó antes de su uso para eliminar los estabilizadores.

El inventor también ha descubierto que ni la amina *per se*, que es TIPA *per se*, Quadrol *per se*, THEED *per se* es un inhibidor de la polimerización de estireno, ni el compuesto fenólico *per se*, que es 2,6 DTBP *per se*, BHA *per se*, BHT *per se* es un inhibidor de la polimerización de estireno (refiérase a Tabla VII. La dosis de 200 ppm de TIPA *per se* de Sterling ha mostrado alrededor de 17,08 % de polimerización y TIPA *per se* de DOW ha mostrado alrededor de 16,16 % de polimerización del estireno. De manera similar, la dosis de 200 ppm de Quadrol *per se* ha mostrado alrededor de 14,64 % de polimerización y THEED *per se* ha mostrado alrededor de 14,34% de polimerización del estireno. De modo similar, la dosis de 200 ppm de la 2,6 DTBP *per se* ha mostrado alrededor de 16,31% de polimerización del estireno, la dosis de 200 ppm de BHA *per se* ha mostrado alrededor de 17,14 % de polimerización del estireno y la dosis de 200 ppm de BHT *per se* ha mostrado alrededor de 15,68 % de polimerización del estireno.

La combinación de QM y el compuesto fenólico, el aditivo de la técnica anterior para la presente invención, ha mostrado una polimerización sustancial de estireno. Se ha encontrado que la dosis de 100 ppm de combinación de QM y 2,6 DTBP cuando se toma en una proporción en peso de 90:10 ha mostrado alrededor de 7,62 % de polimerización del estireno, la combinación de QM y BHA en la misma proporción en peso ha mostrado alrededor de 10,41 % de polimerización del estireno, y la combinación de QM y BHT en la misma relación en peso ha mostrado alrededor de 7,8% de polimerización del estireno. De manera similar, la dosis de 200 ppm de combinación de QM y 2,6 DTBP cuando se toma en una relación en peso de 90:10 ha mostrado alrededor de 3.16% de polimerización del estireno, la combinación de QM y BHA en la misma relación en peso ha mostrado alrededor de 6.96% de polimerización del estireno, y la combinación de QM y BHT en la misma relación en peso ha mostrado alrededor de 3,68% de polimerización del estireno.

Se puede observar que las combinaciones de QM y 2,6 DTBP, QM y BHA, y QM y BHT son las composiciones de la técnica anterior de la presente invención, y el % de polimerización de estas combinaciones es el blanco para los resultados de las pruebas de las composiciones de la presente invención y las aminas comparativas.

Por lo tanto, no sería obvio combinar la amina terciaria alifática que comprende TIPA, Quadrol o THEED de la presente invención con la combinación de QM y el compuesto fenólico, es decir 2,6 DTBP, BHA o BHT.

El inventor ha descubierto que cuando se agregan 4 ppm o 20 ppm de TEA, DEA, MEA o TBA a una dosis de 100 ppm de una combinación de QM y 2,6 DTBP en una relación en peso de 90:10, no mejora el % de polimerización del estireno (refiérase a Tabla I).

El inventor ha descubierto que cuando se agregan 4 ppm de Quadrol® a una dosis de 100 ppm de una combinación de QM y 2,6 DTBP en una relación en peso de 90:10, el % de polimerización del estireno se reduce a alrededor de 6,85%, y al adicionar 20 ppm se reduce a alrededor de 4,86% (refiérase a Tabla I).

El inventor ha descubierto que cuando se agregan 4 ppm de THEED a una dosis de 100 ppm de una combinación de QM y 2,6 DTBP en una relación en peso de 90:10, el % de polimerización del estireno se reduce a 6,72%, y al adicionar 20 ppm se reduce a 5,08% (refiérase a Tabla I).

Sin embargo, el inventor ha descubierto que cuando se agregan 4 ppm de TIPA a una dosis de 100 ppm de una combinación de QM y 2,6 DTBP en una relación en peso de 90:10, el % de polimerización del estireno se reduce sustancialmente a 4,48%, y al adicionar 20 ppm, se reduce sustancialmente a alrededor de 3,08 % (refiérase a Tabla I).

Por lo tanto, no sería obvio combinar TEA, DEA, MEA o TBA en lugar de la amina terciaria alifática con la combinación de QM y el compuesto fenólico que comprende 2,6 DTBP.

Se han observado los mismos efectos técnicos con las combinaciones de QM y BHA (refiérase a tabla -II), y QM y BHT (refiérase a tabla Re - III) para dosis de 100 ppm.

Con los hallazgos inesperados y sorprendentes anteriores, el inventor ha descubierto que cuando se agregan 20 ppm de TIPA, Quadrol o THEED a una dosis de 200 ppm de la combinación de QM y 2,6 DTBP, el % de polimerización de

estireno, respectivamente, se reduce sustancialmente de 3,18% a 0,21%, 0,53% y 0,44%. Por el contrario, el cambio con la adición de TEA, MEA y DEA es marginal (refiérase a Tabla - IV).

5 De manera similar, con los hallazgos inesperados y sorprendentes anteriores, el inventor ha descubierto que cuando se agregan 20 ppm de TIPA, Quadrol o THEED a una dosis de 200 ppm de la combinación de QM y BHA, el % de polimerización de estireno, respectivamente, se reduce sustancialmente de 6,96% a 0,34%, 1,69% y 1,54%. Por el contrario, no se observa sustancialmente ningún cambio con la adición de TEA, DEA y MEA (refiérase a Tabla - V).

10 De manera similar, con los hallazgos inesperados y sorprendentes anteriores, el inventor ha descubierto que cuando se agregan 20 ppm de TIPA, Quadrol o THEED a una dosis de 200 ppm de la combinación de QM y BHT, el % de polimerización de estireno, respectivamente, se reduce sustancialmente de 3,68% a 0,32%, 1,38% y 1,42%. Por el contrario, no se observa sustancialmente ningún cambio con la adición de TEA, DEA y MEA (refiérase a Tabla - VI).

El inventor también ha descubierto que el aditivo de la técnica anterior, una combinación de QM y HQ, tampoco muestra una mejora sustancial al adicionar la amina de la presente invención, es decir, una combinación de QM y HQ con TIPA (refiérase a Tablas VIII-X).

15 El inventor también ha llevado a cabo experimentos con aditivos de la técnica anterior, metiluro de quinona (4 bencilideno, 2,6 di terc butil ciclohexa-2,5 dienona) para dosis de 600 ppm durante varios períodos de tiempo que varían hasta 300 minutos para fines de comparación.

20 Los experimentos con aditivos de la técnica anterior, una combinación de QM y 2,6 DTBP, y una combinación de QM y HQ también se llevaron a cabo para una composición que comprende 600 ppm de QM y 85 ppm de compuesto fenólico durante varios períodos de tiempo que varían hasta 300 minutos para fines de comparación (refiérase a Tabla VIII), y una combinación comparativa de QM y HQ con TIPA también se lleva a cabo para una composición que comprende 600 ppm de QM, 85 ppm de compuesto fenólico y 18 ppm o 30 ppm de TIPA durante varios períodos de tiempo que varían hasta 300 minutos para fines de comparación (refiérase a Tabla X).

25 El experimento con las presentes composiciones aditivas que comprenden una combinación de QM y 2,6 DTBP con TIPA también se realizó para una composición que comprende 600 ppm de QM, 85 ppm de compuesto fenólico y 18 ppm o 30 ppm de TIPA durante varios períodos de tiempo que varían hasta 300 minutos para fines de comparación (refiérase a Tabla IX).

Tabla 4 (dosificación 100 ppm) QM2,6 DTBP/Amina

Dosificación activa, ppm	QM2,6DTBP+TIPA	QM2,6DTBP+TEA	QM2,6DTBP+DEA	QM2,6DT P+QUAD-ROL	QM2,6DTBP+THEED	QM2,6DTBP +NEA	QM2,6DTBP+TBA
90+10+0	7,62	7,62	7,62	7,62	7,62	7,62	7,62
90+10+4	4,48	7,55	7,52	6,85	6,72	7,51	7,54
90+10+10	3,89	7,59	7,61			7,59	7,58
90+10+15	3,4	7,51	7,48			7,48	7,61
90+10+20	3,08	7,48	7,53	4,86	5,08	7,54	7,52

Tabla -II (dosificación 100 ppm) QM+BHA/Amina

Dosificación activa, ppm	QM+BHA+TIPA	QM+BHA+TEA	QM+BHA+DEA	QM+BHA+QUADROL	QM+BHA+THEED	QM+BHA+MEA	QM+BHA+TBA
90+10+0	10,41	10,41	10,41	10,41	10,41	10,41	10,41
90+10+4	5,68	10,32	10,48			10,33	10,47
90+10+10	5,51	10,51	10,29			10,48	10,34
90+10+15	5,28	10,62	10,37			10,54	10,24
90+10+20	4,89	10,68	10,52	7,41	7,98	10,38	10,39

Tabla -III (dosificación 100 ppm) QM/BHT/Amina

Dosificación activa, ppm	QM+BHT+TIPA	QM+BHT+TEA	QM+BHT+DEA	QM+BHT+QUADROL	QM+BHT+THEED	QM+BHT+MEA	QM+BHT+TBA
90+10+0	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
90+10+4	4,65	7,62	7,69			7,66	7,74
90+10+10	4,27	7,55	7,6			7,54	7,61
90+10+15	3,88	7,67	7,49			7,61	7,52
90+10+20	3,52	7,68	7,57	5,54	5,83	7,53	7,63

Tabla -IV (dosificación 200 ppm) QM2,6 DTBP /Amina

Dosificación activa, ppm	QM2,6DTBP+TIP A	QM2,6DTBP+QUADROL	QM2,6DTBP+THEED	QM2,6DTBP+TE A	QM2,6DTBP+DE A	QM2,6DTBP+MEA
180+20+0	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18	3,18
180+20+4	1,92	3,03	2,89	3,11	3,04	3,15
180+20+8	1,66	2,73	2,62	3,25	3,14	3,06
180+20+40	0,21	0,53	0,44	3,02	2,92	3,01

Tabla -Y (dosificación 200 ppm) QM/BHA/Amina

Active Dosage, ppm	QM+BHA+TIPA	QM+BHA+QUADROL	QM+BHA+THEED	QM+BHA+MEA	QM+BHA+DEA	QM+BHA+TEA
180+20+0	6,96	6,96	6,96	6,92	6,92	6,92
180+20+4	2,89	4,46	4,29	6,87	6,94	6,77
180+20+8	2,4	3,91	3,68	6,65	6,7	6,73
180+20+40	0,34	1,69	1,54	6,51	6,57	6,63

Tabla -VI (dosificación 200 ppm) QM/BHT/Amina

Active Dosage, ppm	QM+BHT+TIPA	QM+BHT+QUADROL	QM+BHT+THEED	QM+BHT+MEA	QM+BHT+DEA	QM+BHT+TEA
180+20+0	3,68	3,68	3,68	3,79	3,79	3,79
180+20+4	2,41	3,22	3,3	3,76	3,69	3,73
180+20+8	2,02	2,63	2,59	3,69	3,65	3,75
180+20+40	0,32	1,38	1,42	3,64	3,57	3,62

Compuesto	Dosificación, ppm (activa)	% de polimerización
TIPA	200	16,16
TEA	200	16,9
TBA	200	16,21
Quadrol	200	14,64
THEED	200	14,34
MEA	200	15,47
DEA	200	15,27
BHA	200	17,14
BHT	200	15,68
2, 6 DTBP	200	16,31

Tabla VIII

Tiempo (min)	% de polimerización con 600 ppm de QM	% de polimerización con 600 ppm de QM y 85 ppm de 2,6 DTBP (100%)	% de polimerización con 600 ppm de QM y 85 ppm de HQ
30	0	0	0
60	0,51	0,12	0,51
90	0,93	0,52	0,91
120	1,34	0,93	1,29
150	2,32	1,27	1,98
180	2,64	1,66	2,44
210	3,59	2,43	2,98
240	4,59	3,01	3,67
270	7,28	3,80	6,82
300	11,22	4,74	9,23

Tabla IX

Tiempo (min)	% de polimerización con 600 ppm de QM, 85 ppm de 2,6 DTBP (100%), y 18 ppm de TIPA	% de polimerización con 600 ppm de QM, 85 ppm de 2,6 DTBP (100%), y 30 ppm de TIPA
30	0	0
60	0	0
90	0,15	0,14
120	0,24	0,20
150	0,29	0,22
180	0,41	0,30
210	0,54	0,38
240	0,90	0,68
270	1,41	0,87
300	2,22	1,15

Tabla X

Tiempo (min)	% de polimerización con 600 ppm de QM, 85 ppm de HQ, y 18 ppm de TIPA	% de polimerización con 600 ppm de QM, 85 ppm de HQ, y 30 ppm de TIPA
30	0	0
60	0,40	0,35
90	0,90	0,72
120	1,07	0,93
150	1,91	1,48
180	2,18	1,96
210	2,61	2,21
240	3,52	3,03
270	6,62	5,79
300	9,05	7,52

Como se puede observar en los experimentos anteriores, al agregar 18 ppm de TIPA en 685 ppm de combinación de "QM (600 ppm) y 2-6 DTBP (85 ppm)", el "% de polimerización" se reduce sustancialmente.

De manera similar, al agregar 30 ppm de TIPA en 685 ppm de combinación de "QM (600 ppm) y 2-6 DTBP (85 ppm)", el "% de polimerización" se reduce sustancialmente.

- 5 Como se puede observar en los experimentos anteriores, al agregar 18 ppm de TIPA en 685 ppm de combinación de "QM (600 ppm) y HQ (85 ppm)", el "% de polimerización" no se reduce sustancialmente.

De manera similar, al agregar 30 ppm de TIPA en 685 ppm de combinación de "QM (600 ppm) y HQ (85 ppm)", el "% de polimerización" no se reduce sustancialmente.

- 10 Todos los experimentos anteriores confirman que solo las presentes composiciones aditivas que comprenden una mezcla de QM y compuesto fenólico y amina terciaria alifática de la presente invención dan como resultado una mejora de la eficacia de inhibición de polimerización del aditivo de la técnica anterior que consiste en una combinación de QM y compuesto fenólico.

Los resultados anteriores confirman que la presente composición es más económica y ecológica que la composición de la técnica anterior que consiste en una mezcla de QM y compuestos fenólicos.

- 15 Los hallazgos anteriores también confirman efectos sinérgicos, sorprendentes e inesperados de la presente composición.

Los resultados experimentales anteriores también confirman que la composición proporcionada actualmente es muy superior a las composiciones aditivas de la técnica anterior y, por lo tanto, tiene ventajas técnicas y efectos sorprendentes sobre los aditivos de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Una composición aditiva a base de amina mejorada para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, que comprende:

(A) uno o más metiluros de quinona o derivados del mismo (QM),

5 (B) uno o más compuestos fenólicos, y

caracterizada porque dicha composición comprende, además:

(C) al menos una amina que comprende amina terciaria alifática que contiene grupo -OH en la cadena alquilo;

en la que el metiluro de quinona o derivados del mismo (QM) comprenden metiluro de bencil-quinona, preferiblemente 4-bencilideno, 2,6-di-terc-butil ciclohexa-2,5-dienona;

10 en la que el compuesto fenólico comprende 2,6-di-terc-butilfenol (2,6 DTBP), hidroxianisol butilado (BHA), hidroxitolueno butilado (BHT), o una mezcla de los mismos; y

en la que la amina terciaria alifática comprende tri-isopropanol amina o tris (2-hidroxipropil) amina (TIPA), N,N,N',N'-tetrakis (2-hidroxietil) etilendiamina (THEED), N,N,N',N'-Tetrakis (2-hidroxipropil) etilendiamina (Quadrol®), o una mezcla de las mismas.

15 2. Un procedimiento de uso de la composición aditiva según la **reivindicación 1** para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en el que el procedimiento comprende tratar los monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, con dicha composición aditiva.

20 3. Un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno, en el que el procedimiento comprende agregar dicha composición aditiva según la **reivindicación 1** a la corriente que comprende monómeros aromáticos de vinilo, que incluyen estireno.

25 4. El procedimiento según la **reivindicación 2** o la **reivindicación 3**, en el que la composición aditiva se agrega a la corriente que contiene monómeros aromáticos de vinilo que incluyen estireno en una cantidad que varía de 0,01 ppm a 5000 ppm, preferiblemente que varía de 0,1 ppm a 3000 ppm, más preferiblemente que varía de 1 ppm a 2000 ppm, incluso más preferiblemente que varía de 5 ppm a 2000 ppm en peso de la corriente de los monómeros que incluyen estireno.

5. El procedimiento según la **reivindicación 2** o la **reivindicación 3**, en el que la composición aditiva se usa a una temperatura que varía de 50 grados C a 180 grados C, preferiblemente de 60 grados C a 180 grados C.