



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 162 299**

⑤① Int. Cl.:
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 15/44 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07C 51/50 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

⑨⑥ Número de solicitud europea: **97925003 .2**
⑨⑥ Fecha de presentación : **28.05.1997**
⑨⑦ Número de publicación de la solicitud: **0906257**
⑨⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.1999**

⑤④ Título: **Mezclas que contienen monómeros y estabilizantes.**

③⑩ Prioridad: **05.06.1996 DE 196 22 498**
27.08.1996 DE 196 34 470

④⑤ Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.2001**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **13.09.2010**

④⑤ Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **13.09.2010**

⑦③ Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

⑦② Inventor/es: **Sutoris, Heinz, Friedrich;**
Aumuller, Alexander y
Uhr, Hermann

⑦④ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 162 299 T5

DESCRIPCIÓN

Mezclas que contienen monómeros y estabilizantes.

5 La presente invención se refiere a mezclas que contienen, además de monómeros con grupos vinilo para evitar su polimerización prematura en el transcurso de la purificación o destilación, todavía al menos un compuesto nitroxilo así como al menos un compuesto nitro, a un procedimiento para la purificación o destilación de monómeros de este tipo, sin que tiene lugar su polimerización prematura, así como al empleo de mezclas, que contienen compuestos nitroxilo y nitro, para las inhibición de la polimerización prematura de monómeros con grupos vinilo.

10 Se sabe que muchos compuestos insaturados se inclinan en el caso de un aumento de la temperatura a una polimerización, que transcurre generalmente por medio de radicales. Así tienen que estabilizarse, por ejemplo, compuestos vinilaromáticos, como estireno o α -metilestireno, con compuestos adecuados, para evitar una polimerización prematura en la purificación destilativa de productos brutos obtenidos a gran escala técnica. Habitualmente se agregan en este caso estos estabilizantes o inhibidores de la polimerización a los productos brutos a destilar antes de la etapa de purificación. A pesar de esta medida se obtienen también en este caso porcentajes considerables de polímeros. En un caso aislado puede tener lugar, particularmente en el caso de averías en el funcionamiento, durante la purificación o destilación una polimerización completa de los monómeros o mezcla monómera presente. En este caso resultan por el enorme esfuerzo de purificación y la falta de producción elevados costes.

20 En las solicitudes de patentes soviéticas 1 027 150, 1 558 888 y 1 139 722 se describe la estabilización de estireno por el empleo de compuestos nitroxilo o bisnitroxilo.

25 Por la solicitud japonesa Hei 1-165 534 se conocen derivados de I-piperidiloxi como inhibidores de la polimerización para estireno. La solicitud de patente US 3 733 326 describe la inhibición de la polimerización de monómeros de vinilo por el empleo de compuestos precursores radicales.

30 Los compuestos nitro, tales como 2-nitro-p-cresol o 2,6-dinitro-p-cresol se indican por las solicitudes de patentes US 4 086 147, 4 105 506 y 4 252 615 como inhibidores de la polimerización. Las solicitudes de patente US 4 132 602 y 4 132 603 ofrecen el empleo de compuestos nitroaromáticos halogenados para la inhibición de la polimerización de vinilaromatos durante su elaboración destilativa.

35 Todos estos compuestos nitro citados muestran, sin embargo, tan solo un efecto reducido de estabilización, por lo cual tienen que emplearse en concentraciones relativamente elevadas. Si se tiene en cuenta todavía la toxicidad relativamente elevada de estos compuestos nitro, conlleva su empleo un considerable potencial de peligro para el personal de operarios así como para el medio ambiente.

40 El empleo de inhibidores a base de N-nitrosodifenilamina en combinación con derivados de dinitrocresol en la destilación en vacío de vinilaromatos se describe por las solicitudes de patentes 3 988 212 y 4 341 600. En la presencia de oxígeno puede impedirse una polimerización de compuestos vinilaromáticos en el calentamiento según la enseñanza de la US-PS 4 466 904 y 4 468 343 por el empleo de un inhibidor a base de fenotiazina, 4-terc.-butilcatequol, 2,6-dinitro-o-cresol o 2,6-dinitro-p-cresol con bien fenildiamina o 4-terc.-butilcatequol. Según la EP 240 297 puede impedirse una polimerización de vinilaromatos en el calentamiento mediante el empleo de derivados de hidroxilamina y dinitrofenol. Un inconveniente de estos sistemas de inhibidores existe, sin embargo, en la fuerte dependencia de su eficacia del contenido de oxígeno, es decir tiene que calcularse bajo las condiciones de la purificación o destilación correspondiente a la distribución desigual del oxígeno residual en el agregado correspondiente con un efecto inhibidor diferente de estos aditivos. Esto dificulta, sin embargo, su empleo controlado.

50 Las mezclas de compuestos nitroxilo y nitro se describen por la solicitud de patente US 5 254 760 para la estabilización de compuestos vinilaromáticos durante la purificación o destilación. El compuesto nitroxilo y nitro se emplea en este caso en cantidades de un 5 hasta un 95% en peso y de un 95 hasta un 5% en peso, referido a la totalidad de la cantidad de la mezcla. Ya que los compuestos nitroxilo son generalmente muy caros, representa esta adición de estabilizantes, que tiene que agregarse en un porcentaje determinado al producto bruto antes de la elaboración de forma continua, un factor de coste no descuidable.

55 Existe además el peligro, que en el empleo de inhibidores de polimerización con porcentajes relativamente elevados de compuesto(s) nitroxilo, se arrastran los mismos en parte al producto puro y conducen allí a un bloqueo de la polimerización posiblemente deseado.

60 Otro inconveniente de estas mezclas es su relativamente reducida eficacia referente al retardo temporal de la polimerización de los monómeros. En el caso, por ejemplo, y como consecuencia de una avería de funcionamiento se interrumpe la alimentación de la mezcla de inhibidor/monómeros brutos al aparato de destilación, entonces no solo falta la refrigeración provocada por su alimentación continua de la cola de la columna, sino tiene lugar adicionalmente por la estabilización insuficiente una polimerización exotérmica con liberación de calor y por consiguiente un aumento de la temperatura paralela, que acelera otra vez la polimerización. En el caso extremo puede convertirse así un correspondiente agregado de purificación o de destilación inservible por una formación masiva de polímeros durante un tiempo prolongado.

ES 2 162 299 T5

Un retardo temporal elevado de la polimerización es, por consiguiente, para el empleo de inhibidores correspondientes un punto de vista importante.

5 El objeto de la presente invención consistía, por consiguiente, en poner a disposición mezclas, constituidas por monómeros con grupos vinilo, que sean eficaces durante un tiempo suficientemente largo y estabilizadas de forma económica contra una polimerización prematura durante la purificación o destilación y que ya no contengan en el producto puro a ser posible ningún resto inhibidor perturbante.

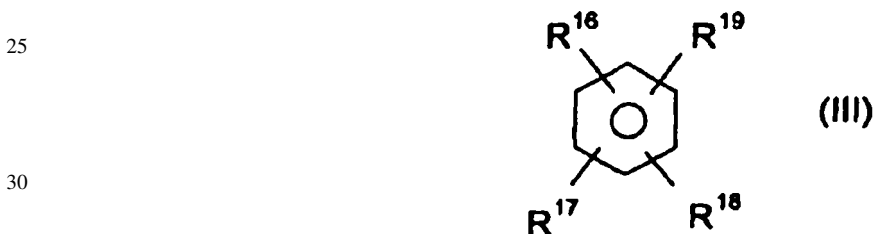
10 Sorprendentemente, se encontró que se cumple con todos estos criterios mediante mezclas de productos, que contienen

(A) monómeros con grupos vinilo,

15 (B) una cantidad eficaz de una mezcla, que inhibe la polimerización prematura de los monómeros con grupos vinilo durante su purificación o destilación, constituida por

(i) 0,05 a 4,5% en peso, referido a la totalidad de la mezcla (B), de al menos un compuesto N-oxilo de una amina secundaria, que no lleva átomos de hidrógeno en los átomos α de carbono, así como

20 (ii) 99,95 a 95,50% en peso, referido a la totalidad de la mezcla (B), de al menos un compuesto nitro aromático de la fórmula (III)



35 en donde

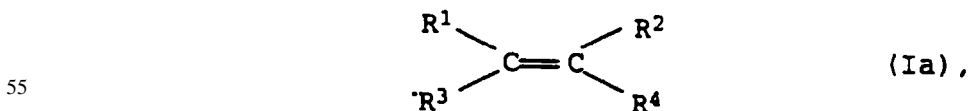
R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son, independientemente entre sí, respectivamente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno o un resto de la fórmula CN, SCN, NCO, OH, NO_2 , COOH, CHO, SO_2H o SO_3H ,

40 con la indicación de que, al menos, uno de los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} sea, respectivamente, un grupo nitro, un grupo hidroxilo y un grupo alquilo C_1-C_6 , y el anillo aromático pueda estar, adicionalmente, benzocondensado.

45 Se prefieren mezclas de productos, que contienen de un 0,1 hasta un 4,0% en peso del componente (i) y de un 99,9 hasta un 96% en peso del componente (ii), respectivamente referido a la totalidad de la mezcla (B).

Los monómeros (A) con grupos vinilo preferentes son aquellos de la fórmula (Ia)

50



60 en la cual significan:

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno con 2 a 6 átomos de carbono, restos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o insustituidos o halógeno,

65 con la condición de que no más que dos de estos restos son al mismo tiempo restos aromáticos o heteroaromáticos sustituidos o insustituidos.

ES 2 162 299 T5

en la cual significan

Q oxígeno o un grupo $-NZ^2$,

5



10

o Z^3

15

Z^2 hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o conjuntamente con Z^3 un puente de alquileo saturado o insaturado con 3, 4, o 5 átomos de carbono, en el cual pueden estar substituidos hasta dos grupos CH_2 por NH , N (alquilo con 1 a 4 átomos de carbono), N (arilo con 6 a 10 átomos de carbono) u oxígeno y hasta dos grupos de CH por N , y

20

Z^3 hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto, que forma conjuntamente con Z^2 un puente de alquileo saturado o insaturado con 3, 4 o 5 átomos de carbono, en el cual pueden estar substituidos hasta dos grupos CH_2 por NH , N (alquilo con 1 a 4 átomos de carbono), N (arilo con 6 a 10 átomos de carbono) u oxígeno y hasta dos grupos de CH por N .

25

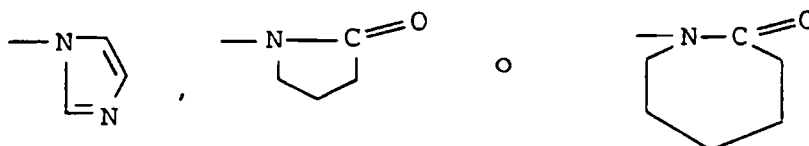
Los monómeros (A) de la fórmula Ib, que se contienen en las mezclas según la invención, pueden contener como variable Q oxígeno. De estos monómeros sirven particularmente los éteres vinílicos, en los cuales es Z^1 un grupo alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, es decir metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo secundario o butilo terciario, como componentes de las composiciones monómeras según la invención.

30

En el caso de que sea la variable Q un grupo $-NZ^2-$, entonces es Z^1 preferentemente un grupo $-\text{CO}-Z^3$.

Como restos Z^3 entran en consideración además de hidrógeno y de los grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono citados también aquellos restos, que forman conjuntamente con el grupo $-NZ^2-$ un anillo saturado o insaturado con 5 a 7 miembros. Los ejemplos de sistemas anulares de este tipo son:

35



40

45

entre ellos, particularmente, el resto N-pirrolidinonilo y el resto N-caprolactamilo.

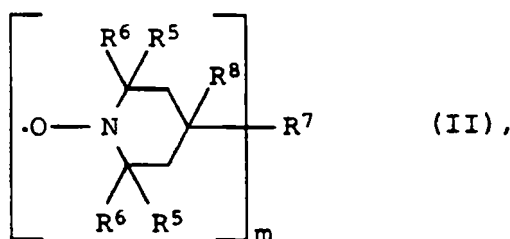
Los monómeros preferentes en las composiciones según la invención son N-vinilformamida, N-vinil-2-pirrolidona, N-vinil- ϵ -caprolactama así como los éteres alquilvinílicos con 1 a 4 átomos de carbono anteriormente citados.

50

Entre estos monómeros está particularmente preferente N-vinilformamida.

Los compuestos de N-oxilo preferentes en las composiciones monómeras según la invención son aquellos de la fórmula general (II)

55



65

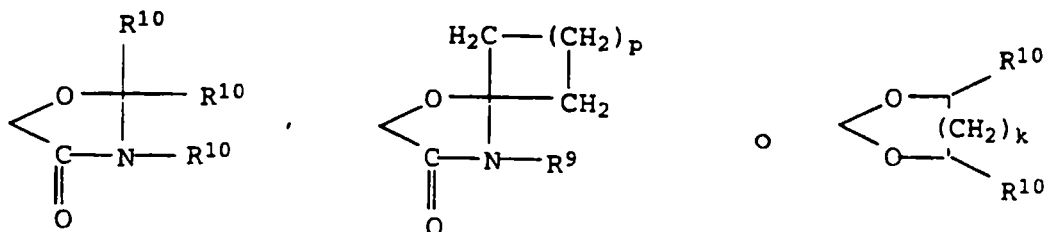
ES 2 162 299 T5

en la cual significan

R^5 y R^6 independientemente entre sí respectivamente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o conjuntamente con el átomo de carbono, con el cual estén enlazados, un anillo hidrocarburo saturado de 5 o 6 miembros,

R^7 hidrógeno, hidroxilo, amino o un resto orgánico m-valente y enlazado a través de oxígeno o nitrógeno o conjuntamente con R^8 oxígeno o una estructura anular definida en R^8 ,

R^8 hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o conjuntamente con R^7 oxígeno o conjuntamente con R^7 y los átomos de carbono, con el cual estén enlazados, las siguientes estructuras anulares



siendo para los casos, en los cuales R^7 con R^8 forman un resto conjunto, $m = 1$,

R^9 hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o $-(CH_2)_z-COOR^{10}$,

R^{10} alquilo con 1 a 18 átomos de carbono igual o diferente,

k 0 o 1,

z y p independientemente entre sí respectivamente 1 a 12, y

m 1 a 100.

R^5 y R^6 pueden significar grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, butilo secundario o butilo terciario o pueden formar conjuntamente un grupo tetra- o pentametileno. Preferentemente son R^5 y R^6 grupos metilo.

Como R^8 entran en consideración, por ejemplo, hidrógeno, los grupos alquilo con 1 a 4 átomos de carbono anteriormente citados así como pentilo, pentilo secundario, pentilo terciario, neopentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, 2-metilhexilo, octilo, iso-octilo, 2-etilhexilo, nonilo, 2-metilnonilo, iso-nonilo, 2-metiloctilo, decilo, isodecilo, 2-metilnonilo, undecilo, isoundecilo, dodecilo e isododecilo (las denominaciones isooctilo, isononilo e isodecilo son denominaciones triviales y proceden de los compuestos de carbonilo obtenidos de la oxosíntesis; véase Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, Vol.

A1, páginas 290 a 293, así como Vol. A10, páginas 284 y 285).

p significa preferentemente 6 a 12, particularmente preferente 9.

z significa preferentemente 1 va 4, particularmente preferente 2.

Como R^9 entran en consideración además de hidrógeno, por ejemplo, los grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono anteriormente indicados. Preferentemente significa R^9 hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o $(CH_2)_z-COO(C_1-C_6\text{-alquilo})$, particularmente preferente los restos $-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_{11}-CH_3$ y $-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_{13}-CH_3$.

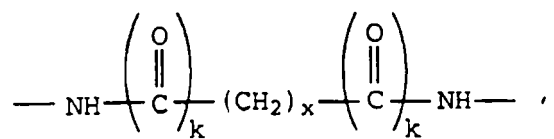
R^{10} puede significar, por ejemplo, uno de los grupos alquilo con 1 a 12 átomos de carbono anteriormente citados o tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo u octadecilo. Se prefieren dodecilo y hexadecilo.

Los restos R^7 monovalentes orgánicos enlazados a través de oxígeno preferentes son hidroxilo y grupos alcoxi (con 1 a 4 átomos de carbono), como, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y t-butoxi.

ES 2 162 299 T5

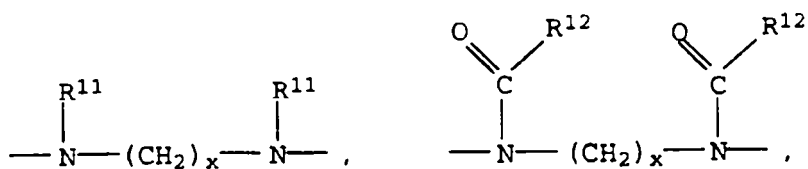
Los restos R⁷ m-valentes preferentes son, por ejemplo, los restos siguientes

5



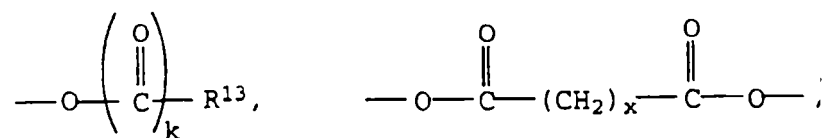
10

15



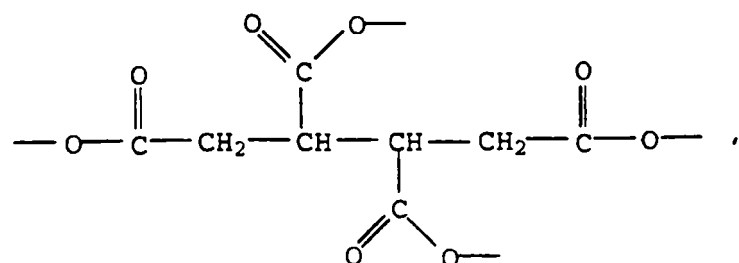
20

25



30

35



40

45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

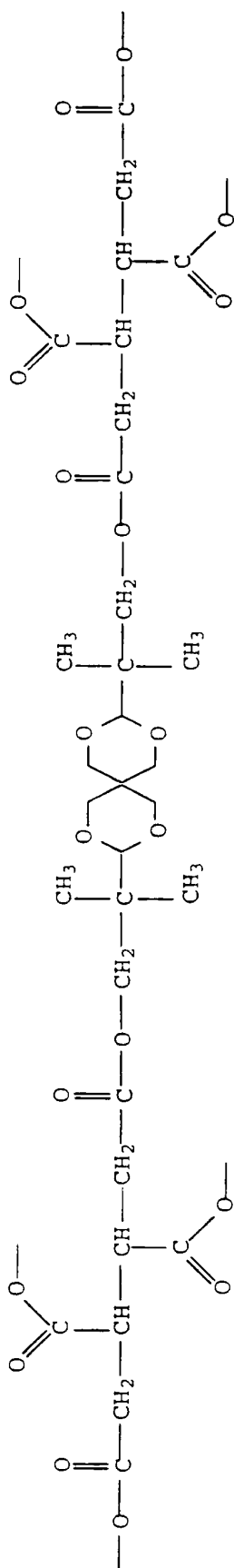
45

50

55

60

65



ES 2 162 299 T5

en los cuales significan

R¹¹ alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o $-(CH_2)_x-COOR^{10}$,

5 R¹² hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

R¹³ alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, vinilo o isopropenilo,

10 R¹⁴ alquilo con 8 a 22 átomos de carbono,

R¹⁵ hidrógeno o un resto orgánico, como se forma habitualmente en la polimerización por medio de radicales de los monómeros de partida,

15 k 0 o 1,

x 1 a 12, y

n un número par m.

20 Es R⁷ uno de estos restos, entonces es R⁸ preferentemente hidrógeno. La variable m puede significar en esto de 1 a 100. Preferentemente es m 1, 2, 3, 4 o un número de 10 a 50, empleándose particularmente en los restos R⁷ oligómeros o polímeros generalmente mezclas.

25 Como R¹¹ entran en consideración los mismos restos, como se citaron para R⁹. Preferentemente significa R¹¹ alquilo con 1 a 4 átomos de carbono.

Como R¹² entran además de hidrógeno los mismos restos en consideración, como se citaron para R¹⁰. Preferentemente significa R¹² hidrógeno.

30 Como R¹³ entran en consideración particularmente vinilo, isopropenilo o restos alquilo con 15 a 17 átomos de carbono.

35 Como R¹⁴ entran en consideración, por ejemplo, los restos alqueno con 8 a 18 átomos de carbono anteriormente citados, así como nonadecilo, eicosilo, uneicosilo y doecicosilo. En este caso se prefieren mezclas, constituidas por diferentes restos R¹⁴, que se diferencian en la longitud de la cadena de carbonos.

40 Los restos R¹⁵ son hidrógeno o restos orgánicos, como se forman en la polimerización por medio de radicales de los componentes de partida, es decir, por ejemplo, un resto, que se forma a partir del iniciador de polimerización o a partir de un radical, que aparece intermedicamente, u otro resto de este tipo, como lo conoce el experto.

Los compuestos nitroxilo preferentes como componente (i) de las composiciones monómeras según la invención son también los siguientes:

45 1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina,

1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol,

1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-on,

50 1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-acetato,

1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-2-etilhexanoato,

55 1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-estearato,

1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-benzoato,

1-Oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il-(4-terc.-butil)benzoato,

60 Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-succinato,

Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-adipato,

65 Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-sebazato,

Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-n-butilmalonato,

ES 2 162 299 T5

Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-ftalato,

Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-isofталato,

5 Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-tereftalato,

Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-hexahidrotrefталato,

10 N,N'-Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-adipinamida,

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

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

15 2,4,6-Tris-[N-butil-N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)]-s-triazina,

4,4'-Etilenbis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-on),

20 N,N'-Bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N,N'-bis-formil-1,6-diaminohexano, y

Tris-(2,2,6,6-tetrametil-1-oxilpiperidin-4-il)fosfito.

Los compuestos nitroxilo descritos pueden obtenerse a partir de los correspondientes compuestos de piperidina por oxidación, por ejemplo, con peróxido de hidrógeno. Los detalles de esta oxidación se citan, por ejemplo, por la solici-
25 tud de patente alemana más antigua 195 101 84.7. Se conocen generalmente las aminas secundarias, que no llevan en los átomos de carbono α átomos de hidrógeno, como compuestos de piperidina, y su obtención. Como no transcurren las reacciones de oxidación siempre de forma completa, pueden contenerse también los compuestos de piperidina, que sirven como compuestos de partida, así como en parte etapas intermedias oxidados en las composiciones monómeras según la invención.

30 Se pueden utilizar compuestos nitro aromáticos como 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol o 2,4-dinitro-6-metilfenol, en donde en cada uno de los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} es un grupo nitro, un grupo hidroxil y un grupo alquilo C_1-C_6 .

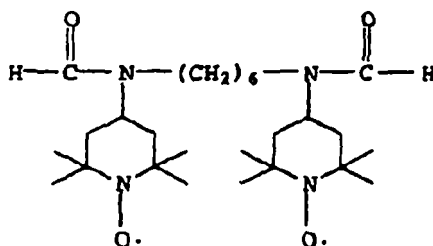
35 Puede agregarse además a la mezcla (B) adicionalmente a los componentes (i) y (ii) todavía uno o varios coestabilizantes del grupo de los compuestos nitro aromáticos, fenotiazinas, quinonas, hidroquinonas y sus éteres, fenoles y sus éteres, hidroxilaminas y fenilendiaminas.

40 Como compuestos nitro aromáticos entran en consideración, por ejemplo, p-nitrosfenol, p-nitroso-o-cresol o p-nitroso-N,N'-dietilanilina.

Otros coestabilizantes pueden ser también fenoles substituidos o hidroquinonas, como, por ejemplo, los siguientes: 4-terc.-butilpirocatequina, metoxihidroquinona, 2,6-di-terc.-butil-4-metilfenol, n-octadecil- β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionato, 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-terc.-butilfenil)-butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-terc.-
45 butil-4-hidroxibencil)-benceno, 1,3,5-tris-(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris-[β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propioniloxietil]-isocianurato, 1,3,5-tris-(2,6-dimetil-3-hidroxi-4-terc.-butilbencil)-isocianurato o pentaeritritetraquis-[β -(3,5-di-terc.-butil-4-hidroxifenil)-propionato].

50 Para la estabilización de las composiciones monómeras según la invención, estas composiciones contienen una cantidad eficaz de la mezcla (B), lo que significa generalmente un 0,0002 hasta un 5% en peso, preferentemente un 0,0005 hasta un 0,5% en peso, de la mezcla (B), respectivamente referido a la totalidad de la cantidad de la composición monómera.

55 Naturalmente pueden contener las mezclas (B) también mezclas, constituidas por diferentes compuestos nitroxilo y nitro según la invención así como de los coestabilizantes citados.

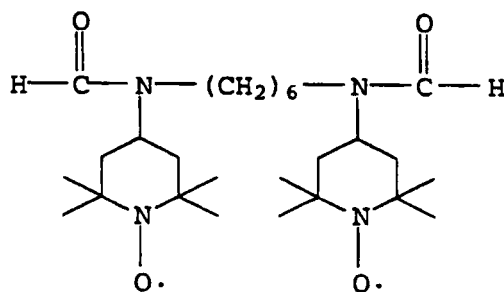


Puede agregarse la mezcla (B) a los monómeros antes o durante de la purificación o destilación en una cantidad eficaz, para impedir una polimerización prematura. En el caso especial puede ser también necesario, agregar los componentes (i) y (ii), en caso dado con adición de uno o de varios de los coestabilizantes citados, de forma separada y entonces preferentemente en lugares físicamente diferentes.

Las mezclas estabilizantes (B) según la invención pueden aplicarse bien en substancia o como suspensión o solución con ayuda de diluyentes adecuados. Pueden emplearse generalmente para la inhibición de la polimerización prematura de monómeros polimerizables preferentemente por medio de radicales y muestran su efecto estabilizante en un amplio intervalo de temperatura. Son eficaces a cada temperatura de almacenaje habitual de -50 hasta $+50^{\circ}\text{C}$ y también a temperaturas elevadas, que se emplean, por ejemplo, en la destilación o purificación de los monómeros. Tampoco es crítico el intervalo de presión del procedimiento estabilizante. Los estabilizantes actúan a presión normal y también a presión reducida, como se emplea en parte en procedimientos de destilación.

Ejemplos

1. Obtención de



Una suspensión, formada por 540 g (1,37 mol) de N,N'-bis-[2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il]-N,N'-bis-formil-1,6-diaminohexeno, 800 ml de agua, 150 ml de isobutanol y 200 mg de sulfato de magnesio, se hizo reaccionar a 70°C en el transcurso de 2 horas con 600 ml de una solución acuosa al 30% en peso de peróxido de hidrógeno (19,6 mol) y se mantenía a continuación todavía durante 16 horas a esta temperatura. A continuación se enfrió la mezcla hasta temperatura ambiente y se aisló el producto precipitado de forma habitual.

Rendimiento: un 85%, Punto de fusión: 169 hasta 170°C .

Las caracterizaciones muestran, que el producto obtenido y empleado para ensayos adicionales (en lo siguiente denominada F) contiene en aproximadamente un 60% el compuesto di-nitroxilo de la fórmula anterior.

2. Mezclas

Mediciones estacionarias

Se calentaron 500 g de las mezclas indicadas en la siguiente tabla 1, constituidas por estireno, el producto F y el compuesto nitro de 2,4-dinitro-6-sec.-butilfenol (DNBP) en un recipiente de reacción bajo nitrógeno y presión normal hasta 110°C . Se agregaron por dosificación a esta mezcla temperada 250 g por hora de una mezcla idéntica de forma continua y se sacó la misma cantidad también de forma continua. En la salida se determinó el contenido polímero de equilibrio en el estado estacionario. Después de 360 minutos se disimuló una interrupción de corriente (funcionamiento por tandas). Se interrumpió la adición por dosificación del inhibidor. La temperatura se aumentó en el transcurso de 60 minutos de forma continua hasta 145°C . Se determinó el contenido polímero en intervalos de respectivamente 30 minutos. Se determinaron los siguientes resultados.

Tabla 1

Mezcla	Estabilizante (Mezcla (B))				Monómero (A)	Contenido de estabilizante en toda la mezcla	Contenido polímero en estado estacionario	Contenido polímero después de 60 minutos de funcionamiento por tandas
	Compuesto nitroxilo	% en peso	Compuesto nitro	% en peso				
1	F	2	DNBP	98	Estireno	0,15	0,02	0,2
2	F	2,9	DNBP	97,1	Estireno	0,155	0,02	0,2
3	F	3	DNBP	97	Estireno	0,10	0,04	0,6
4	F	1,5	DNBP	98,5	Estireno	0,20	-	-
Comparación	F	5	DNBP	95	Estireno	0,06	0,08	>1

ES 2 162 299 T5

Mediciones no estacionarias

En un matraz redondo con una capacidad para 250 ml, dotado de agitador, refrigerador de reflujo y termómetro interno, se calentaron las mezclas indicadas en la tabla 2 bajo atmósfera de nitrógeno mediante un baño de aceite hasta 5 140°C y se mantenían a esta temperatura.

Al alcanzar de la temperatura final de 140°C se determinó en intervalos de tiempo de 15 minutos el contenido polímero ($t_0 = 0$ minutos, es el momento de alcanzar la temperatura final).

10 Los resultados están resumidos en la tabla 2.

15 (Tabla pasa a página siguiente)

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabla 2

Mezcla	Variación temporal del contenido polímero (%)								
	0 minutos	15 minutos	30 minutos	45 minutos	60 minutos	75 minutos	90 minutos		
1	0,08	0,2	0,4	0,6	1,0	>2	-	-	
3	0,1	0,2	0,8	1,0	2,0	-	-	-	
4	0,06	0,1	0,2	0,4	0,8	1	2	2	
Comparación	0,2	1	>2	-	-	-	-	-	

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de productos, que contienen

(A) monómeros con grupos vinilo,

(B) una cantidad eficaz de una mezcla, que inhibe la polimerización prematura de los monómeros con grupos vinilo durante su purificación o destilación, que contiene

- (i) un 0,05 hasta un 4,5% en peso, referido a la totalidad de la mezcla (B), de al menos un compuesto N-oxilo de una amina secundaria, que no lleva átomos de hidrógeno en los átomos de carbono α , así como
- (ii) un 99,95 hasta un 95,5% en peso, referido a la totalidad de la mezcla (B), de al menos un compuesto nitro aromático de la fórmula (III)



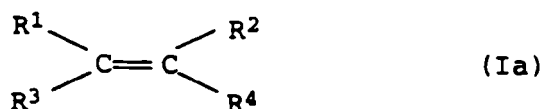
en donde

R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} son, independientemente entre sí, respectivamente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , halógeno o un resto de la fórmula CN, SCN, NCO, OH, NO_2 , COOH, CHO, SO_2H o SO_3H ,

con la indicación de que, al menos, uno de los restos R^{16} , R^{17} , R^{18} y R^{19} sea, respectivamente, un grupo nitro, un grupo hidroxilo y un grupo alquilo C_1-C_6 , y el anillo aromático pueda estar, adicionalmente, benzocondensado.

2. Mezclas de productos según la reivindicación 1, conteniendo de un 0,1 hasta un 4,0% en peso del componente (i) y un 99,9 hasta un 96,0% en peso del componente (ii), respectivamente referido a la totalidad de la mezcla (B).

3. Mezclas de productos según las reivindicaciones 1 o 2, que contienen como monómeros con grupos vinilo (A) compuestos de la fórmula (Ia)

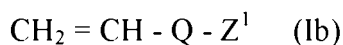


y en la cual significan:

R^1 , R^2 , R^3 y R^4 independientemente entre sí respectivamente hidrógeno, alquilo con 1 a 6 átomos de carbono, alqueno con 2 a 6 átomos de carbono, restos aromáticos o heteroaromáticos insustituídos o sustituidos o halógeno,

con la condición de que no más de dos de estos restos son al mismo tiempo restos aromáticos o heteroaromáticos insustituídos o sustituidos.

4. Mezclas de productos según las reivindicaciones 1 o 2, que contienen como monómeros con grupos vinilo (A) compuestos de la fórmula (Ib)



donde significan

Q oxígeno o un grupo $-NZ^2-$,

ES 2 162 299 T5

Z¹

5



10

o -Z³

Z² hidrógeno, alquilo de 1 a 4 átomos de carbono o conjuntamente con Z³ un puente de alquileno con 3, 4 o 5 átomos de carbono saturado o insaturado, en el cual pueden estar substituidos hasta dos grupos CH₂ por NH, N(C₁-C₄-alquilo), N(C₆-C₁₀-arilo) u oxígeno y hasta dos grupos CH por N, y

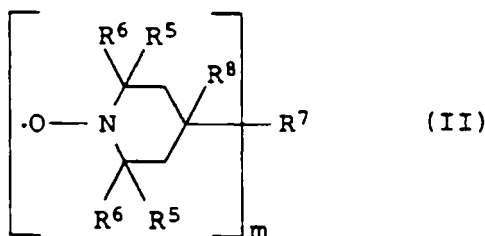
15

Z³ hidrógeno, alquilo con 1 a 4 átomos de carbono o un resto, que forma conjuntamente con Z² un puente de alquileno con 3, 4 o 5 átomos de carbono saturado o insaturado, en el cual pueden estar substituidos hasta dos grupos CH₂ por NH, N(C₁-C₄-alquilo), N(C₆-C₁₀-arilo) u oxígeno y hasta dos grupos CH por N.

20

5. Mezclas de productos según las reivindicaciones 1 a 4, que muestran como componente (i) al menos un compuesto de la fórmula (II)

25



30

35

en la cual significan

R⁵ y R⁶ independientemente entre sí respectivamente alquilo con 1 a 4 átomos de carbono, fenilo o conjuntamente con el átomo de carbono, al cual están enlazados, un anillo hidrocarburo saturado de 5 o 6 miembros,

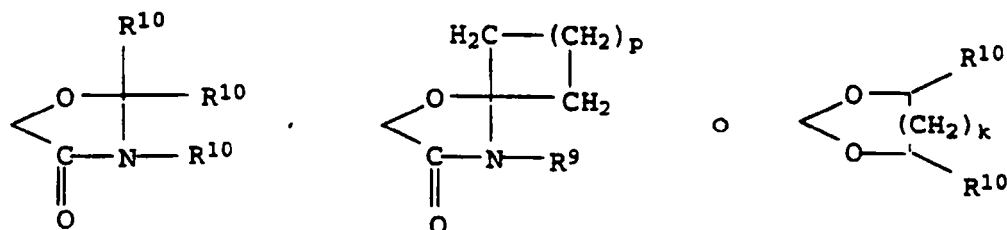
40

R⁷ hidrógeno, hidroxi, amino o un resto orgánico y m-valente enlazado a través de oxígeno o nitrógeno o conjuntamente con R⁸ oxígeno o una estructura anular definida en R⁸,

R⁸ hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o conjuntamente con R⁷ oxígeno o conjuntamente con R⁷ y el átomo de carbono, con el cual están enlazados, las siguientes estructuras anulares

45

50



55

donde para los casos en que R⁷ y R⁸ forman un resto común, m=1, y significan

60

R⁹ hidrógeno, alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o -(CH₂)_z-COOR¹⁰,

R¹⁰ alquilo con 1 a 18 átomos de carbono igual o diferente,

k 0 o 1,

65

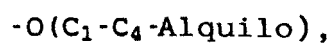
z y p independientemente entre sí respectivamente 1 a 12, y

m 1 a 100.

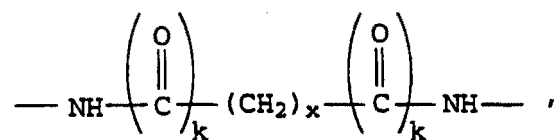
ES 2 162 299 T5

6. Mezclas de productos según la reivindicación 5, donde R⁷ en la fórmula (II) significa un resto de la fórmula

5

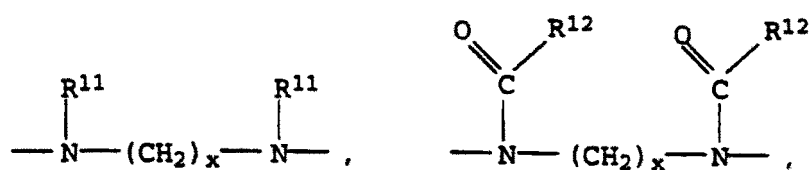


10



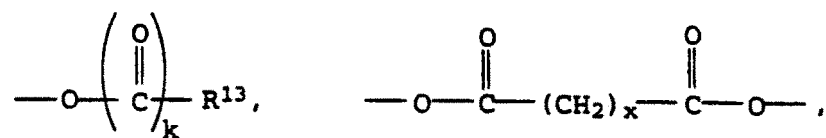
15

20



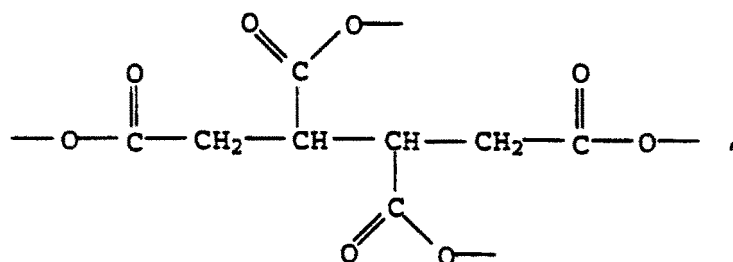
25

30



35

40



45

50

55

60

65

5

10

15

20

25

30

35

40

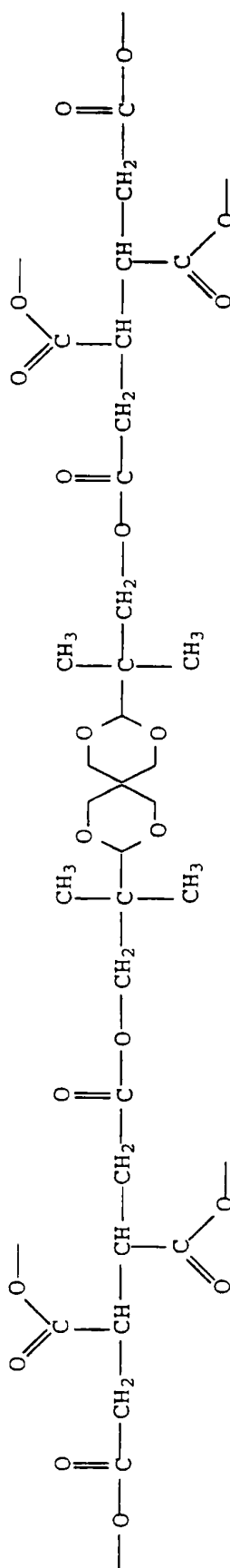
45

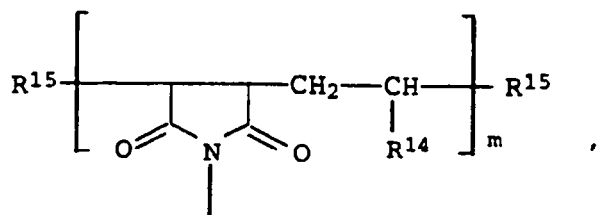
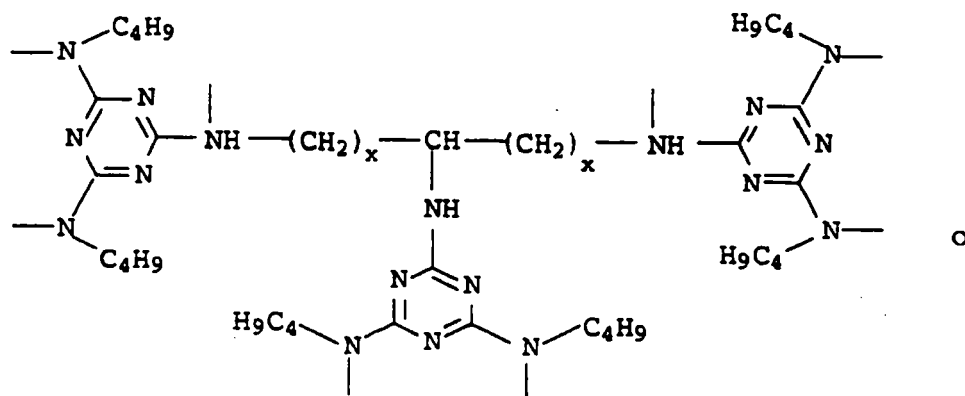
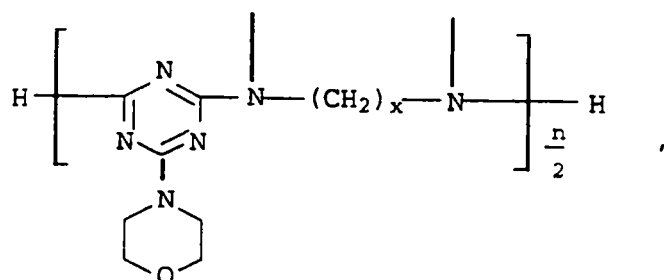
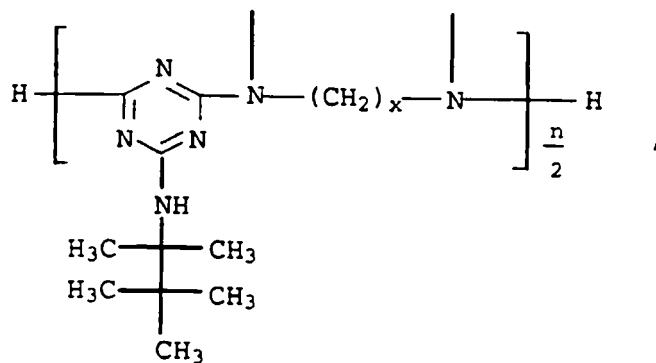
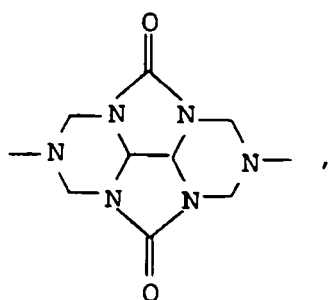
50

55

60

65





ES 2 162 299 T5

donde significan

R¹¹ alquilo con 1 a 12 átomos de carbono o $-(CH_2)_z-COOR^{10}$,

5 R¹² hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono,

R¹³ alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, vinilo o isopropenilo,

10 R¹⁴ alquilo con 8 a 22 átomos de carbono,

R¹⁵ hidrógeno o un resto orgánico, que se forma habitualmente en la polimerización por medio de radicales de los monómeros de partida (A),

15 k 0 o 1,

x 1 a 12, y

n un número par m.

20

7. Mezclas de productos (B) según las reivindicaciones 1, 2, 5 a 6, que contienen adicionalmente a los componentes (i) y (ii) uno o varios coestabilizantes del grupo de los compuestos nitroso aromáticos, fenotiazinas, quinonas, hidroquinonas y de sus éteres, fenoles y de sus éteres, hidroxilaminas y fenilendiaminas.

25

8. Procedimiento para la inhibición de la polimerización prematura de monómeros con grupos vinilo durante su purificación o destilación, **caracterizado** porque se agrega a los monómeros antes o durante la purificación o destilación una mezcla (B) según las reivindicaciones 1, 2, 5 hasta 7 en una cantidad eficaz.

30

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se agregan a los monómeros antes de la purificación o destilación los componentes de la mezcla (B) según las reivindicaciones 1, 2, 5 hasta 7 de forma individual en una respectiva cantidad eficaz.

35

10. Procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado** porque se agregan los componentes en lugares físicamente diferentes.

40

11. Empleo de la mezcla (B) según las reivindicaciones 1, 2, 5 hasta 7 para la inhibición de la polimerización prematura de monómeros polimerizables por medio de radicales.

45

50

55

60

65