



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112013030733-1 B1



(22) Data do Depósito: 11/06/2012

(45) Data de Concessão: 24/12/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO SINERGÍSTICA PARA INIBIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINILA E MÉTODO PARA INIBIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINILA EM UM LÍQUIDO

(51) Int.Cl.: C07C 49/603; C07C 7/20; C08F 2/40.

(52) CPC: C07C 49/603; C07C 7/20; C08F 2/40.

(30) Prioridade Unionista: 13/06/2011 US 13/158.979.

(73) Titular(es): NALCO COMPANY.

(72) Inventor(es): JONATHAN MASERE.

(86) Pedido PCT: PCT US2012041883 de 11/06/2012

(87) Publicação PCT: WO 2012/173925 de 20/12/2012

(85) Data do Início da Fase Nacional: 28/11/2013

(57) Resumo: RESUMO COMBINAÇÃO SINERGISTICA PARA INIBIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINILA
A presente invenção provê um processo para inibição de indesejada polimerização de monômeros reativos dentro de um líquido. O processo compreende a utilização combinada de um quinona metídeo com uma quinona diimida para o monômero líquido. Esta combinação tem um inesperado efeito sinérgico. Assim, em algumas razões, a combinação resulta em praticamente 100% de inibição.

“COMPOSIÇÃO SINERGÍSTICA PARA INIBIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINILA E MÉTODO PARA INIBIÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS VINILA EM UM LÍQUIDO”

Referência – Cruzada a Pedidos de Patente Relacionados

[001] Nenhum.

Declaração Com Relação a Pesquisa ou Desenvolvimento Patrocinado Federalmente

[002] Não aplicável.

Antecedentes da Invenção

[003] Esta invenção refere-se a composições de matéria contendo quinona metídeos e diimidaz quinonas, e processos de uso dos mesmos para inibir polimerização indesejada. Como descrito na patente US 7 651 635 quinona metídeos são usados para inibir a polimerização de monômeros aromáticos vinila. Devido sua alta reatividade, muitos destes monômeros podem indesejavelmente polimerizar em vários estágios de sua fabricação, processamento, manuseio, estocagem, e uso. Indesejáveis reações de polimerização resultam em uma perda em eficiência de produção porque elas consomem monômero valioso e porque elas requerem adicionais etapas de purificação para remoção de polímeros indesejados do equipamento de processo e do produto monômero. Durante o processo de purificação, indesejadas reações de polimerização são particularmente problemáticas para monômeros aromáticos vinila na medida em que eles formam polímero indesejado. O processo de purificação é realizado em temperaturas elevadas. Mesmo na ausência de contaminantes que promovem polimerização, monômeros vinila, particularmente monômeros vinila aromáticos como estireno sofrem polimerização auto-iniciada em altas temperaturas. O resultante poliestireno é linear, solúvel no monômero estireno e, por isso, pode contaminar o produto monômero. É imperativo evitar polimerização indesejada.

[004] Para evitar reações indesejadas de polimerização duas categorias de

compostos foram desenvolvidas, viz.; inibidores e retardadores. Inibidores evitam efetivamente que reações de polimerização ocorram tanto quanto eles sejam continuamente adicionados à corrente de processo. Inibidores, entretanto, são consumidos rapidamente a menos que sejam continuamente reenchidos. Em casos de paradas de emergência quando, por razões mecânicas ou outras razões operacionais, mais inibidor não pode ser adicionado, inibidor previamente adicionado será rapidamente consumido. Com o consumo completo de inibidor, as indesejadas reações de polimerização ocorrerão não-reduzidas a seguir. Por outro lado, retardadores diminuem a taxa de reações de polimerização embora eles não sejam tão eficazes como inibidores. Enquanto inibidores são consumidos rapidamente, retardadores, entretanto, não são consumidos tão rapidamente mas efetivamente mantêm teor de polímero baixo, por isso eles são mais confiáveis em casos de condições de parada de emergência nas quais re-preenchimento de inibidor não é possível.

[005] Para prevenir indesejadas reações de polimerização, somente retardadores como compostos enxofre e dinitrofenol (DNP) (incluindo 2,6-dinitrofenol, 2,4-dinitrocresol, e 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol (DNBP)) foram inicialmente usados.

[006] Retardadores DNP e enxofre entretanto liberam emissões de NO_x e SO_x , respectivamente. Além disso, retardadores baseados em DNP são altamente tóxicos, assim há uma necessidade significativa de uma substituição não-tóxica para os mesmos. Uma classe de compostos que é esperada funcionar como seguros retardadores substitutos para DNP é baseada em arquiteturas quinona metídeo. Quinona metídeos diminuem a taxa de formação de polímero sob condições estáticas e não precisam ser frequentemente realimentados na corrente de processo. Exemplos de compostos quinona metídeo estão na patente US 4 003 800. Como uma consequência dos substituintes alquila na posição 7 do quinona metídeo, estes compostos, entretanto, não são estáveis o suficiente para sustentado uso em instalações industriais. Outras aplicações de quinona metídeos mais estáveis são encontradas em

patentes US 5 583 247, e 7 045 647.

[007] Como ensinado em patentes US 5 750 765, 5 670 692, 6 926 820 e 7 651 635 os quinona metídeos estáveis provaram ser efetivos e são alternativas verdes não-tóxicas para uso em prevenção de prematura polimerização de estireno e outros monômeros aromáticos vinila. Por isso, há uma clara utilidade e novidade em efetivos processos de inibição de indesejadas polimerizações com composições compreendendo quinona metídeos.

[008] Depois, duas classes de inibidores foram usadas, estas sendo; dialquil hidroxil aminas (incluindo hidroxil propil hidroxil amina (HPHA)) e radicais livres nitróxido estáveis. Outros inibidores têm sido usados desde então. Exemplos são N,N'-dialquil fenileno diaminas, N,N'-diaril fenileno diaminas, N-aril-N'-alquil fenileno diaminas. Compostos diimida quinona também são uma outra classe de inibidores. O uso de diimidas quinona é ensinado na patente US 4 774 374, patente US 5 562 863, patente US 6 184 276, patente US 6 447 649 e patente US 6 592 722.

[009] Para assegurar segurança no evento de mau funcionamento de instalação, inibidores tipicamente não são usados sozinhos mas são frequentemente combinados com retardadores.

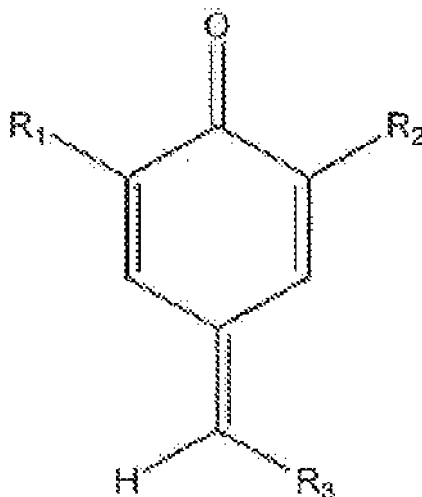
[0010] A técnica descrita nesta seção não é pretendida constituir uma admissão de que qualquer patente, publicação ou outra informação aqui referida seja "técnica anterior" com relação a esta invenção, a menos que especificamente designado como tal. Em adição, esta seção não deve ser construída para significar que uma pesquisa foi feita ou que outra informação pertinente como definido em 37 C.F.R. § 1.56(a) exista. Qualquer uma e todas as patentes, pedidos de patente, e outras referências citadas este pedido de patente são pelo que incorporadas por referência em suas totalidades.

Breve Resumo da Invenção

[0011] Pelo menos uma realização da invenção é direcionada a um

processo para inibição de polimerização de monômeros vinila em um líquido compreendendo adição aos ditos monômeros de uma composição compreendendo Composto A e Composto B onde:

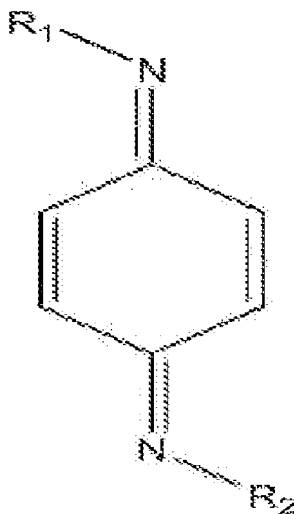
Composto A é um composto quinona metídeo com a fórmula:



onde R₁ e R₂ são, independentemente, H, C₄₋₁₈ alquila; C₅₋₁₂ ciclo alquila; C₇₋₁₅ fenil alquila, e qualquer sua combinação. Preferivelmente, R₁ e R₂ são t-butila, t-amila, t-octila, ciclo hexila, alfa metilbenzila ou alfa, alfa – dimetilbenzila; com t-butila, t-amila ou t-octila mais preferido, e R₃ é preferivelmente arila, ou arila substituído com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino e carboxi, e R₃ também é preferivelmente nitrila, metóxi, 4-hidroxi-3,5-di-t-butil fenila, um grupo acetilênico, ou acetileno substituído com fenila preferivelmente substituído com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino e carboxi;

Ao menos uma realização da invenção é direcionada a uma composição compreendendo Composto A e Composto B onde:

Composto B é um composto diimida quinona da fórmula:



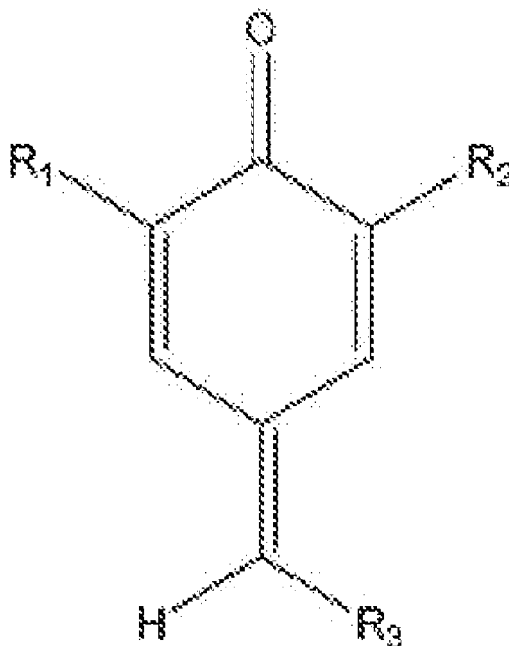
onde substituintes R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes e são alquila, arila, alcarila, aralquila, e qualquer combinação dos mesmos, onde a razão em peso de Composto A para Composto B é cerca de 9:1 a cerca de 1:9 e Composto A pode ser um quinona metídeo estável. Apropriados exemplos de metídeos quinona são 7-ciano quinona metídeo (2-(3,5-di-t-butil-4-oxociclo hexa-2,5-dienilideno) acetonitrila, um metídeo quinona substituído-7 também chamado 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona metídeo), 4-benzilideno -2,6-di-t-butil ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-fenil quinona metídeo, 2,6-di-t-butil-4-(metoxi metileno) ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-metoxi quinona metídeo, e 2,6-di-t-butil-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilideno) ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-(4-hidroxi-3,5-di-t-butil fenil) quinona metídeo.

[0012] O composto B pode ser uma quinona diimida. A quinona diimida pode ser composto benzoquinona diimida N,N'-(ciclo hexa-2,5-dieno-1,4-diilideno) dibutan-1-amina, composto benzoquinona diimida (E)-N-((E)-4-(4-metil pentan-2-il imino) ciclo hexa-2,5-dienilideno) anilina, e suas combinações. O monômero pode ser um monômero vinílico.

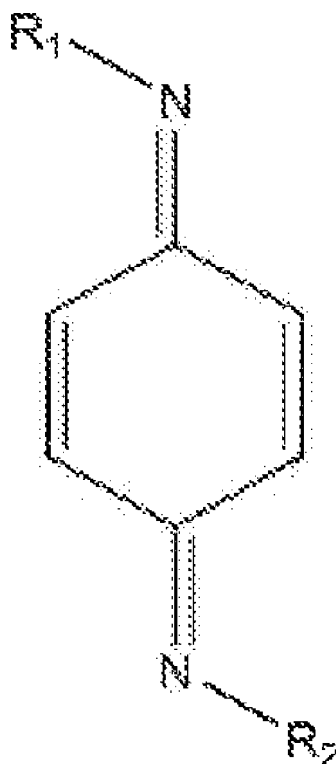
[0013] A quantidade da dita composição adicionada ao monômero pode variar de 1 a 10 000 partes por milho de dito monômero. A proporção em peso de

Composto A para Composto B pode estar entre cerca de 9:1 e cerca de 1:9 a cerca de 1:1 e/ou de 4:6 a 6:4. A polimerização pode ser substancialmente inibida. A polimerização pode ser inibida dentro de um ambiente anaeróbico. A inibição pode ser mais efetiva que a combinação linear da eficácia de um inibidor consistindo essencialmente em Composto B mais a eficácia de um inibidor consistindo essencialmente em Composto A.

[0014] Composto A pode ser um composto quinona metídeo com a fórmula:



onde R₁ e R₂ são independentemente H, C₄₋₁₈ alquila, C₅₋₁₂ ciclo alquila, ou C₇₋₁₅ fenil alquila. Preferivelmente, R₁ e R₂ são t-butila, t-amila, t-octila, ciclo hexila, alfa-metilbenzila ou alfa, alfa – dimetilbenzila; com t-butila, t-amila ou t-octila mais preferido, e, R₃ é também preferivelmente nitrila, arila, metóxi, 4-hidroxi-3,5,-di-t-butil fenila, um grupo acetilênico, ou acetileno substituído com fenila preferivelmente substituído com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino e carboxi, e (B) um composto quinona diimida da fórmula



onde substituintes R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes e são alquila, arila, alcarila, ou aralquila, onde a razão em peso de Composto A para Composto B é cerca de 9:1 a cerca de 1:9.

[0015] Os compostos quinona metídeo podem ser (2-(3,5-di-t-butil-4-oxociclo hexa-2,5-dienilideno) acetonitrila (também chamada 7-ciano quinona metídeo), 2,6-di-t-butil-4-(metoxi metileno) ciclo hexa-2,5-dienona (também chamada 7-metoxi quinona metídeo), 2,6-di-t-butil-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilideno) ciclo hexa-2,5-dienona (também chamada 7-(4-hidroxi-3,5-di-t-butilfenil) quinona metídeo e 4-benzilideno-2,6-di-t-butil ciclohexa-2,5-dienona (também chamada 7-fenil quinona metídeo).

[0016] O composto quinona diimida pode ser N,N'-(ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diilideno) dibutan-1-amina, (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-il imino) ciclohexa-2,5-dienilideno) anilina. A razão em peso de Composto A e Composto B pode estar entre cerca de 9:1 a cerca de 1:9 ou cerca de 4:6 a 6:4. Pode haver sinergismo entre Composto A e Composto B como um inibidor de polimerização de monômero vinila.

Breve Descrição dos Desenhos

A Fig. 1 ilustra um gráfico demonstrando o efeito sinérgico de inibição da invenção.

Descrição Detalhada da Invenção

Para propósitos deste pedido de patente a definição destes termos é como se segue:

[0017] “Alcóxi” significa um grupo alquila, como aqui definido, ligado à metade molecular parente através de um átomo de oxigênio. Grupos alcóxi representativos incluem metóxi, etoxi, propoxi, butoxi, e semelhantes.

[0018] “Alquila” significa um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto saturado de cadeia reta ou ramificada através de remoção de um único átomo de hidrogênio. Grupos alquila representativos incluem metila, etila, n- e isopropila, n, sec-, iso- e tert-butila, n-octila, e semelhantes.

[0019] “Combinação” significa a utilização combinada de dois ou mais compostos para render uma composição que inibe indesejável polimerização.

[0020] “Quantidade efetiva para inibição” significa aquela quantidade de inibidor que é efetiva na inibição de polimerização de monômero aromático vinila.

[0021] “Tempo de indução” significa o período de tempo no qual em um sistema fechado ideal uma composição de matéria evita completamente a formação de um particular polímero durante uma dada reação.

[0022] “Inibidor” significa uma composição de matéria que inibe a formação do particular polímero durante um tempo de indução mas após o tempo de indução ter decorrido, a formação de particular polímero ocorre em substancialmente a mesma taxa que ele pode ser formar na ausência da composição de matéria.

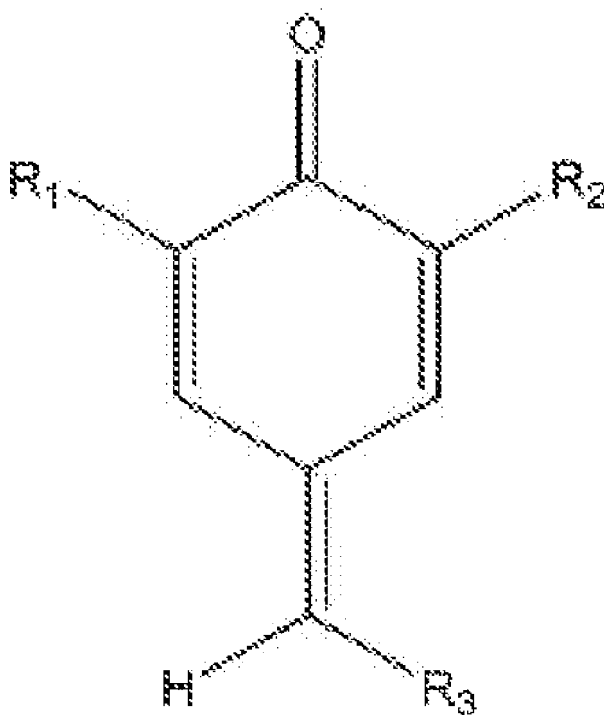
[0023] “Retardador” significa uma composição de matéria, que não tem um tempo de indução, mas ao invés uma vez adicionada à dada reação a composição de matéria reduz a taxa na qual a formação do particular polímero ocorre em

relação à taxa na qual ele poderia se formar na ausência da composição de matéria.

[0024] No caso de as definições acima ou uma descrição estabelecida em outra parte neste pedido de patente ser inconsistente com um significado (explícito ou implícito) que é comumente usado, em um dicionário, ou estabelecido em uma fonte incorporada por referência neste pedido de patente, o pedido de patente e os termos de reivindicações em particular são entendidos para serem construídos de acordo com a definição ou descrição neste pedido de patente, e não de acordo com a definição comum, definição de dicionário, ou a definição que foi incorporada por referência. À luz do citado acima, no caso de um termo somente poder ser entendido se ele é construído por um dicionário, se o termo é definido por Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition, (2005), (publicada por Wiley, John & Sons, Inc.) esta definição deve controlar como o termo é para ser definido nas reivindicações.

[0025] Em pelo menos uma realização, a invenção é direcionada a composições que compreendem um derivado de quinona metídeo e uma quinona diimida. Estas composições inibem a indesejada polimerização de monômeros vinila.

Os derivados quinona metídeo da presente invenção comumente têm a estrutura química:

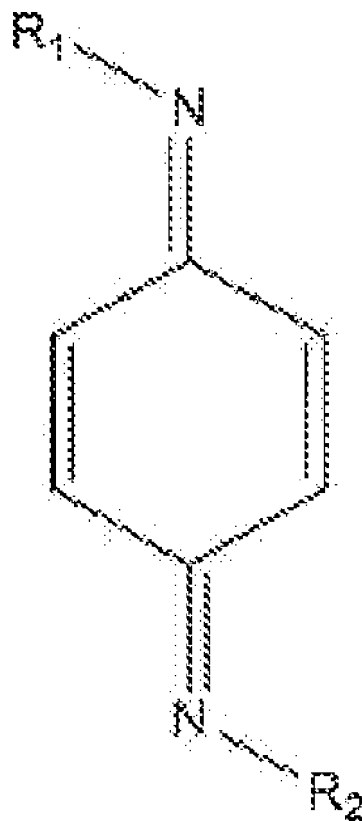


onde R_1 e R_2 são independentemente H, C_{4-18} alquila; C_{5-12} ciclo alquila; ou C_{7-15} fenil alquila. Preferivelmente, R_1 e R_2 são t-butila, t-amila, t-octila, ciclo hexila, alfa – metilbenzila ou alfa, alfa – dimetilbenzila; com t-butila, t-amila ou t-octila mais preferido.

[0026] R_3 é preferivelmente arila, ou arila substituído com C_{1-6} alquila, alcóxi, nitro, amino, carboxi, ou nitrila, ou grupo acetilênico, ou acetileno substituído com um grupo fenila ou fenila substituído, ou acetileno substituído com grupo C_{1-6} alquila, alcóxi, nitro, amino, carboxi.

[0027] Preferivelmente, o derivado quinona metídeo é 2-(3,5-di-t-butil-4-oxo ciclo hexa-2,5-dienilideno) acetonitrila (um quinona metídeo 7-substituído também chamado 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona metídeo ou 7-ciano quinona metídeo), 4-benzilideno-2,6-di-t-butil ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-fenil quinona metídeo, 2,6-di-t-butil-4-(metóxi metileno) ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-metóxi quinona metídeo e 2,6-di-t-butil-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilideno) ciclo hexa-2,5-dienona também chamada 7-(4-hidroxi-3,5-di-t-butil fenil) quinona metídeo.

[0028] O composto quinona diimida da presente invenção compreende um composto benzoquinona diimida que tipicamente tem a fórmula genérica:



onde substituintes R_1 e R_2 são idênticos ou diferentes e são alquila, arila, alcarila, ou aralquila. O composto benzoquinona diimida preferível é selecionado do grupo consistindo em N,N'-dialquil-p-benzoquinona diimidas e N-fenil-N'-alquil-p-benzoquinona diimidas. O composto benzoquinona diimida também pode ser selecionado do grupo consistindo em N,N'-di-sec-butil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-metil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-etil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-propil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-n-butil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-isobutil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-sec-butilp-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-t-butil p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-n-pentil-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-(1-metil hexil)-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-(1,3-dimetil hexil)-p-benzoquinona diimida, N,N'-bis(1,4-dimetil pentil)-p-benzoquinona diimida, N-fenil-N'-

(1,4-dimetilpentil)-p-benzoquinona diimida e N-fenil-N'-(1,4-dimetilbutil)-p-benzoquinona diimida.

[0029] Preferidos compostos benzoquinona diimida compreendem N,N'-(ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diilideno) dibutan-1-amina e (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-il imino) ciclohexa-2,5-dienilideno) anilina.

[0030] Em pelo menos uma realização indesejada polimerização dentro de um ambiente líquido alvo é inibida pela adição de uma composição transportando quinona metídeo na solução de monômero. A composição compreende pelo menos uma forma de quinona metídeo e pelo menos uma forma de fenileno diamina oxidada a quinona diimida. Antes de obtenção de composição, as fenileno diaminas são inicialmente oxidadas em quinona diimidas. Alternativamente, compostos quinona diimida comercialmente disponíveis podem ser usados. A quinona diimida é então combinada com um quinona metídeo e nesta forma ela efetivamente inibe polimerização.

[0031] Em pelo menos uma realização, a combinação ocorre em uma maneira similar aos processos e procedimentos descritos na patente US 5 955 643 pelo que uma combinação de um radical nitróxido estável e fenileno diamina não-tóxica é usada para inibir indesejável polimerização de estireno sob condições anaeróbicas. Uma diferença significativa é o fato de que na presente invenção, a combinação de quinona diimida e quinona metídeo, a fenileno diamina já está oxidada a uma quinona diimida e a combinação se baseia em uma quinona diimida no lugar de um nitróxido. Ao invés de oxidação de fenileno diamina a quinona diimida in situ, a fenileno diamina é oxidada antes da injeção na corrente de processo. Em pelo menos uma realização a combinação consiste em um quinona metídeo e uma quinona diimida. A composição pode compreender outros materiais assim como a combinação.

[0032] No passado, diferentes combinações inibidoras foram tentadas.

Como um exemplo HTEMPO foi combinado com outros inibidores para endereçar-se a deficiências técnicas e econômicas com o uso de HTEMPO sozinho. Estas combinações, entretanto, não resultam na combinação tendo uma capacidade de inibição total maior que a soma linear de seus constituintes. Além disso é freqüente o caso em que combinações de inibidores produzem pior que antes melhores resultados que seus constituintes sozinhos. Assim é bem inesperado que esta combinação de quinona diimida – quinona metídeo mostre um tal forte efeito sinérgico mostrando atividade anti-polimerização mais forte do que pode ser esperado da combinação linear da eficácia de quinona diimida com a eficácia de quinona metídeo.

[0033] Embora quinona diimidas tenham sido previamente usadas para estabilização de indesejadas polimerizações, a eficácia daqueles usos prévios demonstra convincentemente que a eficácia desta combinação é bem inesperada. Na patente US 4 774 374 através de co-injeção de oxigênio, uma fenileno diamina é oxidada in situ a uma quinona diimida, que é usada para estabilizar um monômero aromático vinila a partir de polimerização. A fenileno diamina, entretanto, é ineficaz em condições anaeróbicas enquanto a combinação quinona diimida – quinona metídeo é efetiva em condições anaeróbicas ou em outras situações deficientes de oxigênio. A patente US 5 221 764 descreve o uso combinado de um composto de cério e um composto fenileno diamina que gera uma quinona diimida in situ que inibe efetivamente polimerização de ácido acrílico em altas temperaturas.

[0034] Em pelo menos uma realização, a quinona diimida não precisa ser gerada in situ. O uso de quinona diimida é ensinado em patentes US 6 184 276 e 6 376 728. Na patente US 5 562 863, uma quinona diimida é usada em combinação com 2,6-di-t-butil-4-metil fenol. A patente US 5 648 573 ensina o uso combinado de uma quinona diimida e uma hidroxilamina. Além disso, patentes US 6 447 649 e 6 592 722 ensinam a utilização combinada de uma quinona diimida e um radical nítró-xido estável como inibidores de indesejável polimerização de monômeros vinila.

[0035] Em pelo menos uma realização, as composições da presente invenção inibem efetivamente indesejável polimerização de monômeros aromáticos vinila sob condições de processamento. Estas condições de processamento incluem, mas não são restritas a preparação, purificação, destilação e processos de destilação à vácuo. Como um exemplo típico, estireno é processado em temperaturas entre 95 e 125°C. As composições da presente invenção são eficazes em inibição de polimerização de estireno sobre esta faixa de temperatura. As composições são particularmente eficientes na inibição de polimerização de monômero estireno.

[0036] Em pelo menos uma realização, a quantidade total de derivado quinona metídeo e composto quinona diimida usadas nos processos da presente invenção é aquela quantidade que é suficiente para inibir polimerização de monômeros aromáticos vinila. As condições, como a presença de contaminantes no sistema e a temperatura de processo, do sistema sob a qual o monômero aromático vinila está sendo processado determinarão a quantidade da composição usada. Da mesma maneira, maiores quantidades da composição inibidora são requeridas em maiores temperaturas de processamento e monômero com maiores concentrações de contaminantes.

[0037] A quantidade preferida de composição de derivado de quinona metídeo e quinona diimida varia de cerca de 1 parte a cerca de 10 000 partes por 1 milhão de partes de monômero. Mais preferivelmente, esta quantidade variará de cerca de 1 parte total a cerca de 1000 partes por milhão de partes de monômero.

[0038] Através de combinação de um composto quinona metídeo e um composto quinona diimida, é possível para a composição resultante produzir um tratamento de inibição de polimerização de monômero aromático vinila mais efetivo do que é obtido através de uso de qualquer composto por si próprio quando medido em comparáveis níveis de tratamento. A subsequente atividade sinérgica ou aperfeiçoada entre componentes permite a concentração de cada um dos componentes ser

diminuída de modo que a quantidade total do inibidor de polimerização requerida seja concomitantemente diminuída enquanto obtendo um nível proporcional de inibição de polimerização.

[0039] Como tal, a porcentagem molar de composto quinona metídeo para composto quinona diimida na composição genericamente variará de cerca de 1:99 a cerca de 99:1, com uma razão de porcentagem molar de cerca de 30:70 a cerca de 90:10 preferido. Mais preferivelmente, a razão de porcentagem molar é cerca de 50:50.

[0040] Sem ser limitado no escopo da invenção e em particular na construção das reivindicações, é acreditado que a quinona metídeo provê flexibilidade em uso e a quinona diimida provê um alto nível de eficácia que juntos resultam em significativa sinergia.

Exemplos

[0041] O citado anteriormente pode ser melhor entendido através de referência aos exemplos que se seguem, os quais são apresentados para propósitos de ilustração e não são pretendidos limitarem o escopo da invenção.

Exemplo 1

[0042] A solução não-inibida foi preparada e testada para polímero indesejado como se segue: Uma solução contendo 5,25g de estireno, 5 mL de n-octano e 6 mL de xileno foi preparada em um recipiente de vidro (Petrotest, Ref. 13-0533). Tolueno foi então adicionado à solução até uma massa total de 20,882 g. Uma tampa de vidro (Petrotest, Ref. 13-0514) foi adaptada ao recipiente, ele foi colocado dentro de um vaso de reação fechado conhecido como uma bomba (Petrotest, Ref. 13-1141) e a tampa da bomba foi fechada. Um suprimento de nitrogênio de alta pureza, de 8 bar (contendo < 10 ppb de oxigênio) foi usado para purgar a bomba seis vezes. Isto envolveu o uso de uma válvula de 3-vias (Swagelok, Ref. SS-43GXF4) que permitiu a bomba ser enchida e parcialmente esvaziada, junto com

permissão da linha ser purgada entre cada enchimento. A bomba foi finalmente pressurizada para 100 psi com nitrogênio. A bomba foi fixada para TESTE por 30 minutos, o que determinou se havia qualquer vazamento no sistema. Se o reator passou este teste de vazamento ele foi colocado em um banho de aquecimento a 130°C por 2 horas. Com remoção do banho de aquecimento a bomba foi deixada resfriar para temperatura ambiente antes de ser despressurizada e ter o recipiente de vidro removido. A quantidade de polímero produzida foi medida. A concentração média de polímero indesejado no teste não-tratado (branco) foi 19778 ppm com um desvio padrão de 4032 ppm.

Exemplo 2

[0043] As soluções tratadas foram preparadas e testadas para polímero indesejado de acordo com o procedimento em Exemplo 1. Como todos os inibidores têm diferentes pesos moleculares, concentração molar foi usada para esta investigação ao invés de miligramas de inibidor por 1 quilograma de solução (ppm).

[0044] Inicialmente experimentos foram realizados em uma concentração total de inibidor de 0,145 mM, o equivalente a 25 ppm de HTEMPO. Antes de quaisquer combinações serem testadas, a quinona metídeo e quinona diimida foram cada testadas separadamente em uma concentração de 0,145 mM. A seguir, o desempenho de diferentes combinações foi investigado. Os dois componentes estavam em concentrações molares mas a concentração total foi mantida constante em 0,145 mM. A porcentagem molar de quinona metídeo em relação à porcentagem molar de quinona diimida variou de 0:100 a 100:0. Preferivelmente, a porcentagem molar de quinona metídeo em relação à porcentagem molar de quinona diimida variou de 10:90 a 90:10; mais preferivelmente de 30:90 a 90:10; mais preferivelmente cerca de 50:50.

Os resultados são encontrados na Tabela 1 abaixo, e também em Figura 1.

Quinona metí-	Quinona diimida	Polímero (ppm)
---------------	-----------------	----------------

deo (% molar)	(% molar)	

_ copiar tabela da página 15 _

[0045] Como ilustrado na Figura 1, uma série de amostras de combinações de inibidores foi preparada. As combinações compreenderam várias proporções de quinona metídeos (em particular 7-ciano quinona metídeo (QM-CN)) e (E)-N-((E)-4-(4-metil pentan-2-ilimino) ciclo hexa-2,5-dienilideno) anilina. A eficácia das várias amostras em inibição de polimerização de monômeros vinila foi comparada a uma representação linear da “folga” entre a eficácia de QM-CN e (E)-N-((E)-4-(4-metil pentan-2-il imino) ciclohexa-2,5-dienilideno) anilina. A eficácia das várias amostras na inibição de polimerização de monômeros vinila foi comparada a uma representação linear da “folga” entre a eficácia de QM-CN e (E)-N-((E)-4-(4-metil pentan-2-il imino)ciclohexa-2,5-dienilideno) anilina por si próprios. Os dados mostram que quando a proporção de quinona metídeo está entre 30% e 90% da combinação, o inibidor é aproximadamente 100% efetivo e mesmo fora desta faixa, a combinação é ainda mais efetiva que qualquer quinona diimida ou quinona metídeo sozinho. Assim, o inesperado efeito sinérgico parece estar presente através de todas as combinações das duas.

[0046] Embora esta invenção possa ser realizada em muitas formas diferentes, são mostradas e descritas em detalhes aqui específicas realizações preferidas da invenção. A presente exposição é uma exemplificação dos antecedentes e princípios da invenção e não é pretendida limitar a invenção às particulares realizações ilustradas. Todas as patentes, pedidos de patente, publicações científicas, e quaisquer outros materiais de referência aqui mencionados em qualquer lugar, são incorporadas por referência em sua totalidade. Além disso, a invenção abrange qualquer combinação possível de algumas ou todas as várias realizações explicitamente aqui descritas e aqui incorporadas assim como combinações que excluem

uma, algumas, ou todas exceto uma das várias realizações explicitamente aqui descritas e/ou incorporadas.

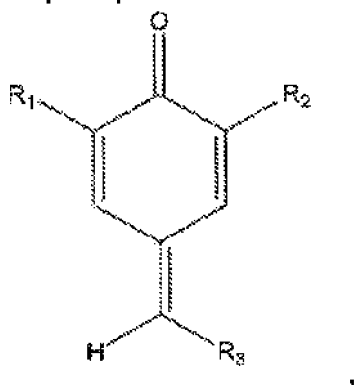
[0047] A exposição acima é pretendida ser ilustrativa e não exaustiva. Esta descrição sugerirá muitas variações e alternativas para aqueles versados na técnica. Todas estas alternativas e variações são pretendidas serem incluídas dentro do escopo das reivindicações onde o termo “compreendendo” significa “incluindo, mas não limitado a”. Aqueles familiares na técnica podem reconhecer outros equivalentes para as realizações específicas aqui descritas cujos equivalentes também são pretendidos serem abrangidos pelas reivindicações.

[0048] Todas as faixas e parâmetros aqui mostrados são entendidos abrangerem quaisquer e todas sub-faixas ali subordinadas, e todo número entre os pontos finais. Por exemplo, uma faixa estabelecida de “1 a 10” deve ser considerada incluir qualquer e todas as sub-faixas entre (e inclusive de) o valor mínimo de 1 e o valor máximo de 10; ou seja, todas as sub-faixas começando com um valor mínimo de 1 ou mais, (por exemplo 1 a 6,1), e terminando com um valor máximo de 10 ou menos, (por exemplo, 2,3 a 9,4, 3 a 8, 4 a 7), e finalmente a cada número 1, 2, 3, 4 ,5 ,6 ,7, 8, 9, e 10 contido dentro da faixa.

[0049] Isto completa a descrição das realizações preferidas e alternativas da invenção. Aqueles versados na técnica podem reconhecer outros equivalentes para a específica realização aqui descrita cujos equivalentes são pretendidos serem abrangidos pelas reivindicações apostas.

REIVINDICAÇÕES

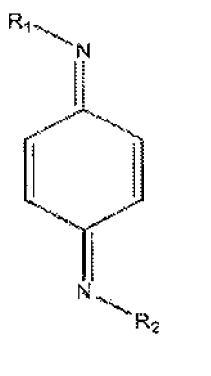
1. Método para inibição de polimerização de monômeros vinila em um líquido, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende a adição aos ditos monômeros de uma composição que compreende Composto A e Composto B, em que: Composto A é um composto quinona metídeo que apresenta a fórmula:



em que R₁ e R₂ são independentemente um selecionado da lista que consiste em H, C₄₋₁₈ alquila, C₅₋₁₂ cicloalquila, C₇₋₁₅ fenilalquila, e qualquer combinação dos mesmos, tendo um arranjo que é selecionado da lista que consiste em alquila, t-butila, t-amila, t-octila, ciclohexila, alfa-metilbenzila, alfa,alfa-dimetilbenzila, e qualquer combinação das mesmas, e,

R₃ é arila, ou arila substituída com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino e carbóxi, nitrila, metóxi, 4-hidróxi-3,5-di-t-butilfenila, um grupo acetilênico, ou acetileno fenil-substituído, acetileno fenil-substituído substituído com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino, carboxi, e qualquer combinação dos mesmos;

Composto B é um composto quinona diimida que apresenta a fórmula:



em que R₁ e R₂ são os mesmos ou diferentes e são grupos alquila, arila, alcarila, ou aralquila onde a razão em peso de Composto A para Composto B é de 9:1 a 1:9.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o Composto A é preferencialmente um quinona metídeo estável selecionado da lista que consiste em: 7-ciano quinona metídeo (2-(3,5-di-t-butil-4-oxociclohexa-2,5-dienilideno) acetonitrila, um quinona metídeo 7-substituído também chamado 2,6-di-t-butil-7-ciano quinona metídeo), 4-Benzilideno-2,6-di-t-butil-ciclohexa-2,5-dienona também chamada 7-fenil quinona metídeo, 2,6-di-t-butil-4-(metoximetileno)ciclohexa-2,5-dienona também chamada 7-metoxi quinona metídeo, 2,6-di-t-butil-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilideno)ciclohexa-2,5-dienona também chamada 7-(4-hidróxi-3,5-di-t-butilfenil) quinona metídeo, e qualquer combinação dos mesmos.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o Composto B é uma quinona diimida, preferencialmente em que Composto B é composto benzoquinonadiimida N,N'-(ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diilideno)dibutan-1-amina ou no qual Composto B é composto benzoquinonadiimida (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-ilimino)ciclohexa-2,5-dienolideno) anilina.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o monômero é um monômero vinílico.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade da dita composição adicionada ao monômero varia de 1 a 10.000 partes por milhão do dito monômero.

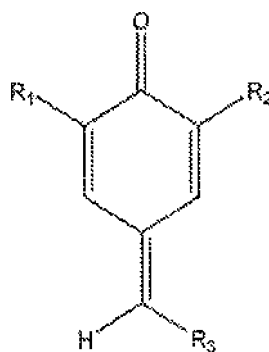
6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a proporção em peso do Composto A para Composto B está entre 9:1 e 1:9 a 1:1.

7. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a proporção em peso do Composto A para quinona diimida varia de 4:6 a 6:4.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a polimerização é substancialmente inibida ou é inibida dentro de um ambiente anaeróbico.

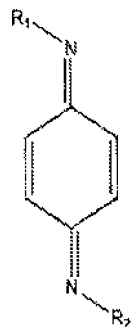
9. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a inibição é mais eficaz que a combinação linear da eficácia de um inibidor consistindo essencialmente em quinona diimida (composto B) com a eficácia de um inibidor consistindo essencialmente em quinona metídeo (composto A).

10. Composição, **CARACTERIZADA** pelo fato de que Composto A é um composto quinona metídeo que apresenta a fórmula:



em que R₁ e R₂ são independentemente H, C₄₋₁₈ alquila; C₅₋₁₂ cicloalquila; ou C₇₋₁₅ fenilalquila, preferencialmente, R₁ e R₂ são t-butila, t-amila, t-octila, ciclohexila, alfa-metilbenzila ou alfa,alfa-dimetilbenzila; com t-butila, t-amila, ou t-octila mais preferido, e,

R₃ é também preferencialmente nitrila, arila, metóxi, 4-hidróxi-3,5-di-t-butilfenila, um grupo acetilênico, ou acetileno fenil-substituído preferencialmente substituído com C₁₋₆ alquila, alcóxi, nitro, amino e carbóxi, e (B) um composto quinona diimida que apresenta a fórmula:



em que os substituintes R_1 e R_2 são os mesmos ou diferentes e são grupos alquila, arila, alcarila, ou aralquila onde a razão em peso do Composto A para Composto B é de 9:1 a 1:9.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que os compostos quinona metídeo são (2-(3,5-di-t-butil-4-oxociclohexa-2,5-dienilideno) acetonitrila (também chamada 7-ciano quinona metídeo), 2,6-di-t-butil-4-(metoximetileno) ciclohexa-2,5-dienona (também chamada 7-metóxi quinona metídeo), 2,6-di-t-butil-4-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzilideno)ciclohexa-2,5-dienona (também chamada 7-(4-hidróxi-3,5-di-t-butilfenil) quinona metídeo) e 4-benzilideno-2,6-di-t-butil-ciclohexa-2,5-dienona (também chamada 7-fenil quinona metídeo).

12. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o composto quinona diimida é N,N' -(ciclohexa-2,5-dieno-1,4-diilideno)dibutan-1-amina ou em que o composto quinona diimida é (E)-N-((E)-4-(4-metilpentan-2-il imino)ciclohexa-2,5-dienilideno)anilina.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a razão em peso do Composto A e Composto B está entre 9:1 a 1:9, preferencialmente em que a razão em peso do Composto A e Composto B é 4:6 a 6:4.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que há sinergismo entre Composto A e Composto B como um inibidor de polimerização de monômero vinila.

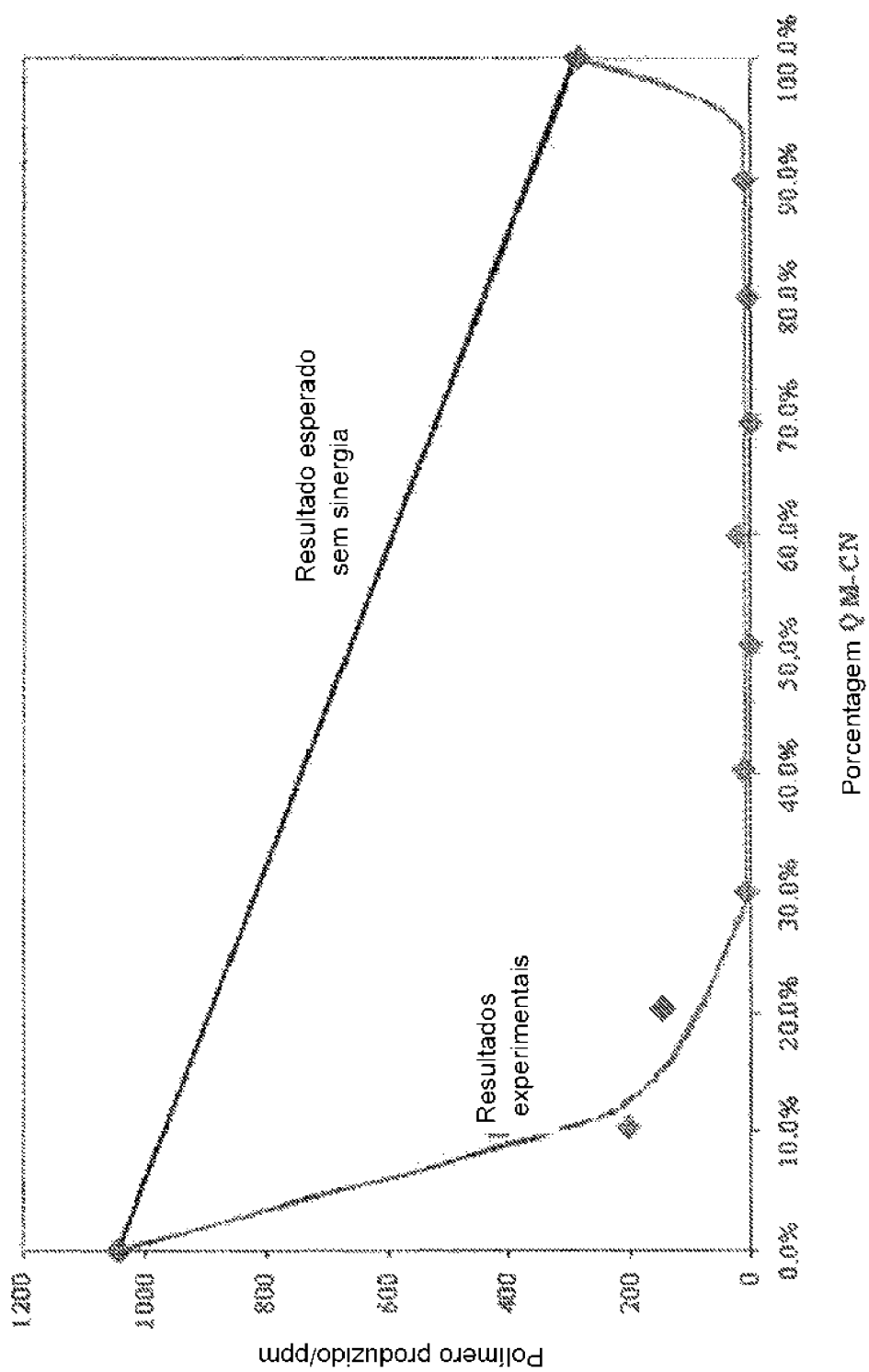


FIGURA 1