

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 614**

51 Int. Cl.:

**C07C 7/20** (2006.01)

**C07B 63/04** (2006.01)

**C08F 2/40** (2006.01)

**C09K 15/18** (2006.01)

**C09K 15/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.03.2014 PCT/IB2014/059998**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14155248**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.03.2014 E 14717873 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 2978735**

54 Título: **Composición aditiva para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros alifáticos y procedimientos para el uso de la misma**

30 Prioridad:

**26.03.2013 IN 1165MU2013**

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

**24.03.2021**

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 2 813 614 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Composición aditiva para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros alifáticos y procedimientos para el uso de la misma

**Campo de la invención:**

5 En una primera realización, la presente invención se refiere a una composición aditiva para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros alifáticos que incluye butadieno, en la que la composición comprende:

A) uno o más primeros componentes seleccionados de entre un grupo que comprende

a) metida de quinona (QM), derivado de éster de metida de quinona,

b) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y

10 c) mezcla de los mismos;

**caracterizada porque** la composición comprende, además

B) un segundo componente, en el que el segundo componente es una o más poliaminas que comprenden una o más poliéter aminas, y pueden comprender además una o más aminas terciarias tratadas con óxido, hidroxi-alkil aminas terciarias y una mezcla de las mismas.

15 En una segunda realización, la presente invención se refiere al uso de una composición aditiva para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno.

20 En una tercera realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno mediante el empleo de una composición aditiva, en el que la corriente que contiene butadieno se trata con dicha composición aditiva.

**Antecedentes de la invención:**

25 La polimerización de butadieno durante el procesamiento de hidrocarburos es motivo de preocupación, ya que causa la formación de polímeros no deseados y resulta en una pérdida de rendimiento del producto final y hace que el proceso no sea rentable. Además, el butadieno también se dimeriza, lo que aumenta adicionalmente el desperdicio y, de esta manera, aumenta adicionalmente el coste de producción.

30 La técnica anterior divulga el uso de metida de quinona (QM) o sus derivados que incluyen 4-benciliden-2,6-di-tert-butilciclohexa-2,5-dienona, y el uso de compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que incluyen 1 oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol o 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (o 4 hidroxi tempo o 4HT) como inhibidor de polimerización. La publicación PCT N° WO 2002/33026 (PCT/US2001/30954) y la publicación US N° US 2009/0114878A1 divulgan una combinación de compuestos de alquida/metida de quinona y nitroxilo. Las publicaciones PCT N° WO 2013/054353 A1 del 18/04/2013, WO 2013/102930 A1 del 11/07/2013, WO 2013/105113 A1 del 18/07/2013 y WO 2014/030131 A1 del 27/02/2014, todas las cuales se han publicado después del 26 de Marzo de 2013 (26/03/2013), es decir, después de la fecha de prioridad de la presente invención, no divulgan ni enseñan cómo puede 35 cumplir la industria con los requisitos para controlar e inhibir simultáneamente la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, así como para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y cómo puede reducirse sustancialmente o minimizarse la cantidad de QM o sus derivados, y los compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) en una composición con el fin de que sea económica y también respetuosa con el medio ambiente. Sin embargo, el presente inventor ha descubierto [véanse los ejemplos] que el principal problema del uso de 40 QM o sus derivados, o nitróxidos, incluyendo 4HT, es que estos deben usarse en cantidades más altas para conseguir un nivel de inhibición comercialmente aceptable (aceptable por la industria), y dicha cantidad más alta no resulta solo en un aumento del costo del proceso, sino que resulta también en la formación de productos no deseados debido a la naturaleza inestable de QM o sus derivados y nitróxidos, incluyendo 4HT.

45 Por lo tanto, la industria desea una composición aditiva en la que la dosificación de los componentes de las composiciones de la técnica anterior, particularmente de QM o sus derivados, y los compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que incluyen 4HT, puede minimizarse o reducirse. Cualquier esfuerzo en la dirección de reducir el consumo de estos componentes disminuirá el problema de la industria, y la composición resultante será económica, así como segura para el ser humano.

**Necesidad de la invención:**

Por lo tanto, todavía existe la necesidad de una composición aditiva y de un procedimiento de uso de una composición aditiva, y de un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y para controlar e inhibir la dimerización de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno, mediante el empleo de una composición aditiva. En la que la composición aditiva no solo es adecuada para un control y una inhibición sustancial de la polimerización de butadieno, sino que es también adecuada para el control y la inhibición de la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y comprende también una cantidad sustancialmente reducida o minimizada de QM o sus derivados, y los compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo).

**Problema a resolver por la invención:**

Por lo tanto, la presente invención tiene como objetivo proporcionar una solución a los problemas industriales existentes descritos anteriormente mediante la provisión de una composición aditiva y un procedimiento de uso de una composición aditiva, y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la composición aditiva no solo es adecuada para el control y la inhibición sustancial de la polimerización de butadieno, sino que es también adecuada para el control y la inhibición de la dimerización de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y comprende también una cantidad sustancialmente reducida o minimizada del QM o sus derivados, y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo).

**Objetos de la invención:**

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es proporcionar una composición aditiva y un procedimiento de uso de una composición aditiva y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y para controlar e inhibir la dimerización de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la composición aditiva no solo es adecuada para el control y la inhibición sustancial de la polimerización de butadieno, sino que es también adecuada para el control y la inhibición de la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y comprende también una cantidad sustancialmente reducida o minimizada de uno o más compuestos (a los que puede hacerse referencia como 'primer componente' o como 'componente A' o como 'compuesto A') seleccionado de entre un grupo que comprende QM o derivado éster de QM, y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol o 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (o 4 hidroxi tempo o 4HT, en adelante puede hacerse referencia al mismo como 4HT) y mezclas de los mismos.

Otro objeto principal de la presente invención es proporcionar una composición aditiva y un procedimiento de uso de una composición aditiva y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la composición aditiva se requiere en dosis relativamente más bajas en comparación con la dosis de composiciones de la técnica anterior que comprenden uno o más de los compuestos seleccionados de entre un grupo que comprende QM o derivado éster de QM, y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 4HT, y mezclas de los mismos para conseguir el mismo nivel o un mejor nivel comercialmente aceptable de control e inhibición de la polimerización y la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno.

Un objeto de la presente invención es también proporcionar una composición aditiva y un procedimiento de uso de una composición aditiva y un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización y la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la composición aditiva comprende una cantidad reducida o minimizada de uno o más de los compuestos (a los que puede hacerse referencia como 'primer componente' o como 'componente A' o como 'compuesto A') seleccionados de entre un grupo que comprende metida de quinona (QM) o derivados éster de metida de quinona y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 4HT y mezclas de los mismos; y además comprende uno o más compuestos, a los que puede hacerse referencia como "segundo componente" o "componente B" o "compuesto B" seleccionado de entre aminas o poliaminas.

Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán más evidentes a partir de la siguiente descripción cuando se lee junto con los ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

**Breve descripción y sumario de la invención:**

La presente invención tiene como objetivo principal proporcionar una composición aditiva para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y para controlar e inhibir la dimerización de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en la que la composición aditiva comprende una cantidad reducida o minimizada de:

uno o más primeros componentes seleccionados de entre un grupo que comprende

- a) metida de quinona (QM),

- b) derivado de éster de metida de quinona,
- c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
- d) mezcla de los mismos;

5 **caracterizada porque** comprende además un segundo componente, en el que el segundo componente es una o más poliaminas que comprenden una o más poliéter aminas, y puede comprender además una o más aminas terciarias tratadas con óxido, hidroxi-alkil aminas terciarias y una mezcla de las mismas, y

en la que la composición de la presente invención no solo es económica, sino que es también respetuosa con el medio ambiente.

10 Por consiguiente, la presente invención tiene también como objetivo mejorar el rendimiento de compuestos seleccionados de entre un grupo que comprende QM o derivado éster de metida de quinona y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 4HT y mezclas de los mismos en un intervalo más amplio de temperaturas, incluyendo la temperatura más alta.

15 Por consiguiente, la presente invención tiene también como objetivo mejorar el rendimiento de los compuestos seleccionados de entre un grupo que comprende QM o derivado de éster de metida de quinona, y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 4HT, y mezclas de los mismos en un intervalo más amplio de temperaturas, incluyendo la temperatura más alta y en presencia de aire.

**Descripción y realizaciones preferidas de la invención:**

20 Con el objetivo de superar los problemas de la técnica anterior descritos anteriormente y conseguir los objetivos de la presente invención descritos anteriormente, el presente inventor ha descubierto que, cuando una o más de las aminas o poliaminas seleccionadas de entre un grupo que comprende

- i) aminas terciarias tratadas con óxido,
- ii) hidroxi-alkil aminas terciarias,
- iii) poliéter aminas, y
- iv) mezcla de las mismas,

25 se añade a la composición que comprende el compuesto (primer componente) seleccionado de un grupo que comprende QM o derivado de éster de metida de quinona, y compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) que comprenden 4HT, y mezclas de los mismos, entonces no solo se mejora sustancialmente la eficacia del control y de la inhibición de la polimerización y la dimerización del compuesto (primer componente), sino que la polimerización y la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno se controla y se inhibe también, de manera sorprendente e inesperada, al nivel industrialmente aceptable con dosis sustancialmente reducidas y minimizadas de los primeros componentes, lo que  
30 hace que la presente composición sea económica y respetuosa con el medio ambiente.

Por consiguiente, en la primera realización, la presente invención se refiere a una composición aditiva para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para el control y la inhibición de la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, que comprende:

- 35 A) uno o más primeros componentes seleccionados de entre un grupo que comprende
- a) metida de quinona (QM),
  - b) derivado de éster de metida de quinona,
  - c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
  - d) mezcla de los mismos;

40 **caracterizada porque** la composición comprende, además

- B) un segundo componente, en el que el segundo componente es una o más poliaminas que comprenden una o más poliéter aminas, y puede comprender además una o más aminas terciarias tratadas con óxido, hidroxi-alkil aminas terciarias y una mezcla de las mismas.

45 Según la primera realización de la presente invención, la amina terciaria tratada con óxido, a la que puede hacerse referencia como amina polimérica tratada con óxido de amina tratada con óxido de propileno, comprende N,N,N',N'-

tetrakis(2-hidroxiopropil)etilen-diamina (Quadrol®).

Según la primera realización de la presente invención, la hidroxil alquil amina terciaria, a la que puede hacerse referencia como amina polimérica tratada con óxido de hidroxil alquil terciaria amina, comprende tris(2-hidroxiopropil)amina (TIPA).

5 Según la primera realización de la presente invención, los compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo) comprenden 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).

10 Se ha encontrado que, cuando la composición de la presente invención comprende una o más de dichas aminas o aminas poliméricas (componente B), la eficacia de dicho componente A para controlar e inhibir la polimerización y la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno se mejora sustancialmente, de manera sorprendente e inesperada, hasta el nivel aceptable que tiene también una dosis sustancialmente reducida o minimizada de dicho componente A, haciendo de esta manera que la composición de la presente invención sea relativamente más económica y respetuosa con el medio ambiente.

Según la primera realización de la presente invención, la composición comprende:

- a) del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más primeros componentes; y
- b) del 0,25 al 60% en peso de II) dicho segundo componente.

15 Cabe señalar que el butadieno puede estar presente en la corriente junto con otros monómeros. La presente invención es aplicable para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, pero excluyendo monómeros aromáticos.

20 En una segunda realización, la presente invención se refiere a un procedimiento de uso de una composición aditiva para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno se añade la composición aditiva que comprende:

- A) uno o más componentes A seleccionados de entre un grupo que comprende
  - a) metida de quinona (QM),
  - b) derivado de éster de metida de quinona,
  - 25 c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
  - d) mezcla de los mismos;

**caracterizada porque** la composición comprende, además

B) uno o más componentes B seleccionados de entre aminas o poliaminas, en el que dicha amina y poliamina se seleccionan de entre un grupo que comprende:

- 30 i) aminas terciarias tratadas con óxido,
- ii) hidroxi-alquil aminas terciarias,
- iii) poliéter aminas, y
- iv) mezcla de las mismas,

35 Según la segunda realización de la presente invención, la amina terciaria tratada con óxido comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)etilen-diamina (Quadrol®).

Según la segunda realización de la presente invención, las hidroxi-alquil aminas terciarias comprenden tris(2-hidroxiopropil)amina (TIPA).

Según la segunda realización de la presente invención, el compuesto nitróxido comprende 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).

40 Según la segunda realización de la presente invención, la composición aditiva comprende del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más componentes A; y del 0,25 al 60% en peso de II) dichos uno o más componentes B.

Según la segunda realización de la presente invención, la cantidad de la composición añadida a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno se selecciona de entre el grupo que comprende variaciones de 0,01 ppm a

2.000 ppm, y de 1 ppm a 2.000 ppm por peso de la corriente.

Según la segunda realización de la presente invención, el componente A y el componente B se añaden a la corriente individualmente o después de mezclar los mismos.

Según la segunda realización de la presente invención, la corriente excluye los monómeros aromáticos.

5 En una tercera realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la corriente de dichos monómeros alifáticos se trata con la composición aditiva que comprende:

A) uno o más componentes A seleccionados de entre un grupo que comprende

- 10 a) metida de quinona (QM),  
b) derivado de éster de metida de quinona,  
c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y  
d) mezcla de los mismos;

**caracterizada porque** la composición comprende, además

15 B) uno o más componentes B seleccionados de entre aminas o poliaminas, en donde dicha amina y poliamina se seleccionan de entre un grupo que comprende:

- i) aminas terciarias tratadas con óxido,  
ii) hidroxi-alquil aminas terciarias,  
iii) poliéter aminas, y  
20 iv) mezcla de las mismas.

Según la tercera realización de la presente invención, la amina terciaria tratada con óxido comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilen-diamina (Quadrol®).

Según la tercera realización de la presente invención, las hidroxi-alquil aminas terciarias comprenden tris(2-hidroxipropil)amina (TIPA).

25 Según la tercera realización de la presente invención, el compuesto nitróxido comprende 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).

Según la tercera realización de la presente invención, la composición aditiva comprende del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más componentes A; y del 0,25 al 60% en peso de II) dichos uno o más componentes B.

30 Según la tercera realización de la presente invención, una cantidad de la composición añadida a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen el butadieno se selecciona de entre el grupo que comprende variaciones de 0,01 ppm a 2.000 ppm y de 1 ppm a 2.000 ppm en peso de la corriente.

Según la tercera realización de la presente invención, el componente A y el componente B se añaden a la corriente individualmente o después de mezclar las mismas.

Según la tercera realización de la presente invención, la corriente excluye monómeros aromáticos.

35 Según una de las realizaciones de la presente invención, la composición de la presente invención puede mezclarse con la corriente que contiene monómeros que incluyen butadieno y excluyen monómeros aromáticos bien antes de que la corriente entre al sistema de procesamiento o bien después de que la corriente haya entrado al sistema de procesamiento, pero preferiblemente la composición se añade a la corriente que contiene monómeros que incluyen butadieno antes de que se inicie su procesamiento de manera que se prevenga o se minimice la polimerización y la dimerización de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno.  
40

Según una de las realizaciones de la presente invención, la presente composición puede usarse en un amplio intervalo de temperaturas seleccionado de entre el grupo que comprende variaciones de 50 grados C a 180 grados C y de 60 grados C a 180 grados C.

Las composiciones aditivas de la presente invención pueden prepararse de cualquier manera conocida para preparar las composiciones.

Cabe señalar que las expresiones o palabras "primer componente" o "primeros componentes" o "compuestos" o "dichos compuestos" o "compuesto A" o "compuestos A" o "componente A" o "componentes A" usadas en la presente memoria pretenden significar e incluir:

5

uno o más de los compuestos seleccionados de entre un grupo que comprende

- a) metida de quinona (QM),
- b) derivado de éster de metida de quinona,
- c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
- 10 d) mezcla de los mismos.

10

Cabe señalar que las expresiones o palabras "aminas" o "dichas aminas" o "poliaminas" o "dichas poliaminas" o "segundo componente" o "segundos componentes" o "compuesto B" o "compuestos B" o "componente B" o "componentes B" usadas en la presente memoria pretenden significar e incluir:

- i) aminas terciarias tratadas con óxido,
- 15 ii) hidroxi-alquil aminas terciarias,
- iii) poliéter aminas, y
- iv) mezcla de las mismas.

15

Otras ventajas y realizaciones de la presente invención resultarán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

La presente invención se describe ahora con la ayuda de los siguientes ejemplos, que no pretenden limitar el alcance de la presente invención, sino que se han incorporado para ilustrar el modo y el mejor modo de realizar la presente invención.

20

**Experimentos:**

En los siguientes experimentos, el gel es polibutadieno reticulado o simplemente polímero de butadieno o polibutadieno, y el dímero es vinil ciclohexeno, que se forma por condensación de dos compuestos de anillo de butadieno, y las cantidades se expresan en % en peso.

25

**Experimento - I.**

Condición : Autoclave (capacidad de 100 ml)  
 Muestra : 1,3-butadieno  
 Temperatura : 120°C  
 Tiempo : 4 horas  
 Velocidad de motor : 1.000 rpm  
 Gas de purga : Nitrógeno (15 kgs Blanketing, la presión a 120°C es de 35-36 kgs)

**Tabla I**

Aditivo	Dosis activa (ppm)	Gel (%)	Dímero (%)	No volátil (%)	% de eficacia del control de polimerización	% de eficacia del control de dimerización
Sin aditivo	--	4,44	20,4	0,55	--	-
4-benciliden-2,6-di-tert-	50	2,75	18,5	0,57	38	9,8

Aditivo	Dosis activa (ppm)	Gel (%)	Dímero (%)	No volátil (%)	% de eficacia del control de polimerización	% de eficacia del control de dimerización
butilciclohexa-2,5-dienona (QM) – <b>Técnica anterior</b>	200	0	10,7	0,11	100	47,3
4-benciliden-2,6-di-tert-butilciclohexa-2,5-dienona (QM) y TIPA ( <b>Composición 1 de la invención</b> )	12,5+2,5	1,79	21,2	0,49	59,7	0
	17+1,5	0	22,15	0,22	100	0
	200+50	0	6,12	0,37	100	70
	300+75	0	4,4	0,75	100	78
4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) – <b>Técnica anterior</b>	10	4,14	20,4	0,50	6,7	0
	15	0,98	22,3	0,45	77	0
	18	0	23,4	0,22	100	0
	25	0	23,8	0,23	100	0
	50	0	24,05	0,22	100	0
	200	0	23,8	0,25	100	0
4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) y TIPA ( <b>Composición 2 de la invención</b> )	5+1	1,2	19,6	0,45	75,2	3,9
	7,5+1,5	0	22,95	0,19	100	0
	8+1	0	22,4	0,25	100	0
	10+0,5	2,19	19,46	0,53	50,7	4,6
	10+1	0	21,7	0,32	100	0
	200+10	0	13,1	0,21	100	36,1
	200+50	0	10,5	0,35	100	48,5

5 El experimento anterior de la Composición 1 de la invención de la Tabla 1 confirma que con la adición de solo 1,5 ppm de TIPA, solo se requieren 17 ppm de QM frente a 200 ppm de QM para conseguir el 100% de control/inhibición de la polimerización de 1,3-butadieno, de esta manera, resulta en un ahorro de aproximadamente 183 ppm (aproximadamente el 91,5%) de QM, confirmando, de manera sorprendente e inesperada, las ventajas técnicas de la presente composición.

10 El experimento anterior de la Composición 1 de la invención de la Tabla 1 confirma también que la presente composición que comprende QM y TIPA controla además la dimerización del butadieno. Se ha encontrado que la presente composición que comprende 300 ppm de QM y 75 ppm de TIPA tiene aproximadamente un 78% de eficacia para controlar la dimerización de butadieno, y la presente composición que comprende 200 ppm de QM y 50 ppm de TIPA tiene aproximadamente un 70% de eficacia para controlar la dimerización del butadieno frente a sólo aproximadamente el 47,3% de eficacia para controlar la dimerización del butadieno cuando se usa el aditivo de la técnica anterior, lo que confirma ventajas técnicas adicionales sorprendentes e inesperadas de la presente composición.

15 El experimento anterior de la Composición 2 de la invención de la Tabla 1 confirma que con la adición de solo 1,5 ppm de TIPA, solo se requieren 7,5 ppm de TEMO frente a 18 ppm de TEMPO para conseguir el 100% de control/inhibición de la polimerización de 1,3-butadieno, resultando de esta manera en un ahorro de aproximadamente 10,5 ppm (aproximadamente un 58,33%) de TEMPO, lo que confirma las ventajas técnicas sorprendentes e inesperadas de la presente composición.

20 El experimento anterior de la Composición 2 de la invención de la Tabla 1 confirma también que la presente composición que comprende TEMPO y TIPA controla además la dimerización del butadieno. Se ha encontrado que la presente composición que comprende 200 ppm de TEMPO y 50 ppm de TIPA tiene aproximadamente un 48,5% de eficacia para controlar la dimerización de butadieno, y que la presente composición que comprende 200 ppm de TEMPO y 10 ppm de



TIPA tiene aproximadamente un 36,1% de eficacia para controlar la dimerización del butadieno frente a la ausencia de control de la dimerización del butadieno cuando se usa el aditivo de la técnica anterior, lo que confirma también las ventajas técnicas adicionales sorprendentes e inesperadas de la presente composición.

**Experimento - II.**

Condición : Autoclave (capacidad de 100 ml)  
 Muestra : 1,3-butadieno (sin cilindro de tubo profundo)  
 Temperatura : 140°C  
 Tiempo : Varía  
 Velocidad de motor : 1.000 rpm  
 Gas de purga : Nitrógeno (15 kgs Blanketing, la presión a 140°C es 48-49 kgs).

5

**Tabla - II**

Aditivo	Tiempo, horas	Dosis activa (ppm)	Gel (%)	Dímero (%)	No volátil (%)	% de eficacia del control de polimerización
Sin aditivo	1	--	0	14,9	0,55	--
	2	--	6,4	23,2	0,35	-
	4	--	14,25	Nulo	-	--
4-benciliden-2,6-di-tert-butilciclohexa-2,5-dienona (QM) - <b>Técnica anterior</b>	4	50	8,0	20,4	0,48	43,9
4-benciliden-2,6-di-tert-butilciclohexa-2,5-dienona (QM) y TIPA - <b>(Composición 1 de la invención)</b>	4	40+10	3,2	23,6	0,22	77,5
	4	55+5	2,2	23,0	0,55	84,6
	4	60+15	0	25,9	0,45	100
4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) - <b>Técnica anterior</b>	4	50	3,4	25,8	0,33	76,1
	4	60	0,8	30,6	0,50	94,4
	4	75	0	30,9	0,4	100
4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) y TIPA - <b>(Composición 2 de la invención)</b>	4	40+10	0	30,1	0,19	100

El experimento anterior de la Composición 1 de la invención de la Tabla 2 confirma que con la presente composición que comprende 60 ppm de QM y 15 ppm de TIPA se consigue un control/una inhibición del 100% de la polimerización de 1,3-butadieno, y con la presente composición que comprende 55 ppm de QM y 5 ppm de TIPA se consigue un control/una inhibición de aproximadamente el 84,6% de la polimerización de 1,3-butadieno, y con la presente composición que comprende 40 ppm de QM y 10 ppm de TIPA se consigue un control/una inhibición de aproximadamente el 77,5% de la polimerización de 1,3-butadieno en comparación con aproximadamente un 43,9% de control/inhibición de la polimerización de 1,3-butadieno cuando se usan 50 ppm de aditivo de la técnica anterior, lo que confirma las sorprendentes e inesperadas ventajas técnicas de la presente composición.

El experimento anterior de la Composición 2 de la invención de la Tabla 2 confirma que con la adición de solo 10 ppm de TIPA solo se requieren 40 ppm de TEMO frente a 75 ppm de TEMPO para conseguir un control/una inhibición del 100% de la polimerización de 1,3-butadieno, de esta manera, resulta en un ahorro de 35 ppm (aproximadamente el 46,6%) de TEMPO, y cuando se usa el aditivo de la técnica anterior, entonces solo se consigue un control/una inhibición del 76,1% de la polimerización de 1,3-butadieno, lo que confirma también las sorprendentes e inesperadas ventajas técnicas de la

presente composición.

Por consiguiente, la totalidad de los hallazgos experimentales anteriores confirman que se ha conseguido una solución a los problemas industriales para controlar e inhibir la polimerización de butadieno y controlar además la dimerización de butadieno con cantidades reducidas o minimizadas de los aditivos de la técnica anterior.

5 Además, los hallazgos experimentales anteriores confirman también efectos sinérgicos sorprendentes e inesperados de las composiciones proporcionadas en la presente memoria.

10 Todos los experimentos anteriores confirman también que las presentes composiciones son capaces de conseguir una eficacia mucho mejor para controlar e inhibir la polimerización de una corriente de monómeros que comprende butadieno y que excluye monómeros aromáticos, y para controlar además la dimerización del butadieno con la misma dosis de aditivos de la técnica anterior, lo que significa que la presente invención resulta en beneficios económicos y medioambientales.

Los resultados experimentales anteriores confirman también que las composiciones proporcionadas en la presente memoria son muy superiores a los aditivos de la técnica anterior y, por tanto, tienen ventajas técnicas y efectos sorprendentes con relación a los aditivos de la técnica anterior.

15 Cabe señalar también que el término "aproximadamente" que aparece antes de un valor o un intervalo de valores y tal como se emplea en la presente memoria no pretende ampliar el alcance del valor o del intervalo de valores correspondiente, y la invención reivindicada, sino que pretende incluir dentro del alcance de la presente invención errores experimentales permisibles en el campo de la invención.

20 Cabe señalar también que la presente invención se ha descrito con la ayuda de los experimentos anteriores que se han realizado a escala de laboratorio. La modificación de la presente invención para aplicarla a escala industrial sin desviarse de su alcance es obvia para las personas expertas en la técnica, y dicha aplicación de la presente invención está incluida en su alcance.

**REIVINDICACIONES**

1. Composición aditiva para el control y la inhibición de la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para el control y la inhibición de la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, que comprende:

A) uno o más primeros componentes seleccionados de entre un grupo que comprende

- 5
- a) metida de quinona (QM),
  - b) derivado de éster de metida de quinona,
  - c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
  - d) mezcla de los mismos;

**caracterizada porque** la composición comprende, además

10 B) un segundo componente,

en el que el segundo componente es una o más poliaminas que comprenden una o más poliéter aminas, y puede comprender adicionalmente una o más aminas terciarias tratadas con óxido, hidroxi-alquil aminas terciarias y una mezcla de las mismas.

15 2. La composición aditiva según se reivindica en la reivindicación 1, en la que la amina terciaria tratada con óxido comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)etilen-diamina (Quadrol®).

3. La composición aditiva según se reivindica en la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que la hidroxil alquil amina terciaria comprende tris(2-hidroxiopropil)amina (TIPA).

4. La composición aditiva según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el compuesto nitróxido comprende 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).

20 5. La composición aditiva según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición comprende:

- a) del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más primeros componentes; y
- b) del 0,25 al 60% en peso de II) dicho segundo componente.

25 6. Un procedimiento de uso de una composición aditiva para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que se añade a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno la composición aditiva que comprende:

A) uno o más componentes A seleccionados de entre un grupo que comprende

- 30
- a) metida de quinona (QM),
  - b) derivado de éster de metida de quinona,
  - c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
  - d) mezcla de los mismos;

**caracterizado porque** la composición comprende, además

B) uno o más componentes B seleccionados de entre aminas o poliaminas, en el que dicha amina y poliamina se selecciona de entre un grupo que comprende:

- 35
- i) aminas terciarias tratadas con óxido,
  - ii) hidroxi-alquil aminas terciarias,
  - iii) poliéter aminas, y
  - iv) mezcla de las mismas.

40 7. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6, en el que la amina terciaria tratada con óxido comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxiopropil)etilen-diamina (Quadrol®).

8. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en el que la hidroxil alquil amina terciaria comprende tris(2-hidroxipropil)amina (TIPA).
9. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 anteriores, en el que el compuesto nitróxido comprende 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).
- 5 10. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9 anteriores, en el que la composición comprende:
- a) del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más componentes A; y
- b) del 0,25 al 60% en peso de II) dichos uno o más componentes B.
- 10 11. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10 anteriores, en el que la cantidad de la composición añadida a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen butadieno se selecciona de entre el grupo que comprende variaciones de 0,01 ppm a 2000 ppm y de 1 ppm a 2000 ppm en peso de la corriente.
12. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11 anteriores, en el que la corriente excluye monómeros aromáticos.
- 15 13. Un procedimiento para controlar e inhibir la polimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno y para controlar e inhibir la dimerización de monómeros alifáticos que incluyen butadieno, en el que la corriente de dichos monómeros alifáticos se trata con la composición aditiva que comprende:
- A) uno o más componentes A seleccionados de entre un grupo que comprende
- a) metida de quinona (QM),
- b) derivado de éster de metida de quinona,
- 20 c) compuestos nitróxidos (es decir, nitroxilo), y
- d) mezcla de los mismos;
- caracterizado porque** la composición comprende, además
- B) uno o más componentes B seleccionados de entre aminas o poliaminas, en el que dicha amina y poliamina se selecciona de entre un grupo que comprende:
- 25 i) aminas terciarias tratadas con óxido,
- ii) hidroxil-alquil aminas terciarias,
- iii) poliéter aminas, y
- iv) mezcla de las mismas.
- 30 14. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 13, en el que la amina terciaria tratada con óxido comprende N,N,N',N'-tetrakis(2-hidroxipropil)etilen-diamina (Quadrol®).
15. El procedimiento según se reivindica en la reivindicación 13 o la reivindicación 14, en el que la hidroxil alquil amina terciaria comprende tris(2-hidroxipropil)amina (TIPA).
16. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 anteriores, en el que el compuesto nitróxido comprende 1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ol (4HT).
- 35 17. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16 anteriores, en el que la composición comprende:
- a) del 40 al 99,75% en peso de I) dichos uno o más componentes A; y
- b) del 0,25 al 60% en peso de II) dichos uno o más componentes B.
- 40 18. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17 anteriores, en el que la cantidad de la composición añadida a la corriente de los monómeros alifáticos que incluyen el butadieno se selecciona de entre el grupo que comprende variaciones de 0,01 ppm a 2.000 ppm y de 1 ppm a 2.000 ppm en peso de la corriente.
19. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18 anteriores, en el que la

corriente excluye monómeros aromáticos.

20. El procedimiento según se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 19 anteriores, en el que la temperatura de polimerización se selecciona de entre el grupo que comprende variaciones de 50 grados C a 180 grados C y de 60 grados C a 180 grados C.