



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 343 071**

(51) Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 309/42 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **05777468 .9**

(96) Fecha de presentación : **20.07.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1794106**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

(54) Título: **Fenoles sulfonados con nitrofenoles como inhibidores de polimerización.**

(30) Prioridad: **28.09.2004 US 614378 P**
29.11.2004 US 631241 P
29.06.2005 US 172517

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.07.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.07.2010

(73) Titular/es: **Chemtura Corporation**
Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

(72) Inventor/es: **Kosover, Vilen;**
Fabian, Jesus, R.;
Lippai, Istvan;
Benage, Brigitte y
Abruscato, Gerald, J.

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 343 071 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

Fenoles sulfonados con nitrofenoles como inhibidores de polimerización.

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la invención

La presente invención se dirige a la inhibición de la polimerización de monómeros con insaturación etilénica por medio de la adición a los mismos de la combinación de un fenol sulfonado y un nitrofenol.

Descripción de la técnica relacionada

Muchos monómeros con insaturación etilénica se polimerizan de forma no deseable en diversas de su fabricación, tratamiento, manejo, almacenamiento y uso. La polimerización, como la polimerización térmica, durante su purificación da lugar a la pérdida del monómero, es decir, a un rendimiento inferior, y un aumento de la viscosidad de cualesquiera alquitranes que se puedan producir. El tratamiento y manejo de alquitranes de viscosidad superior requiere una mayor temperatura y un trabajo (coste de energía) para separar el monómero residual.

La polimerización puede dar lugar también al ensuciamiento de la instalación, especialmente en el caso de la producción de monómeros acrílicos. Esta polimerización provoca una pérdida de la eficacia de la producción debido al depósito de polímero en el interior o sobre la instalación que esté siendo usada. Estos depósitos deben ser retirados de vez en cuando, conduciendo a una pérdida adicional en la producción del monómero.

Se ha propuesto y se ha usado una amplia diversidad de compuestos para inhibir la polimerización incontrolada y no deseada de monómeros con insaturación etilénica. Sin embargo, muchos de estos compuestos no han sido completamente satisfactorios.

La patente de EE. UU. N° 2.867.672 describe que la polimerización de estireno no inhibido, que se condensa en forma líquida sobre las superficies que contienen el espacio de vapor por encima del nivel de líquido de la estructura principal del estireno en un depósito, puede ser minimizada pulverizando las superficies que incluyen el espacio de vapor con un inhibidor de la polimerización de estireno.

La patente de EE.UU. n° 4.086.147 describe un procedimiento para la destilación de compuestos vinil-aromáticos fácilmente polimerizables que comprende someter un compuesto aromático vinílico a temperaturas elevadas en un sistema de destilación en presencia de un inhibidor de la polimerización que comprende m-nitro-t-cresol.

La patente de EE.UU. n° 4.468.343 describe un compuesto y un procedimiento para utilizar el compuesto para evitar la polimerización de compuestos vinil-aromáticos, como estireno, durante el calentamiento. La composición incluye cantidades eficaces de 2,6-dinitro-p-cresol y una fenilenodiamina o 4-terc-butilcatecol, respectivamente, para actuar como un sistema co-inhibidor de la polimerización en presencia de oxígeno.

La patente de EE.UU. n° 4.670.131 describe la regulación del ensuciamiento de una instalación usada para el tratamiento de corrientes de alimentación orgánicas que contienen compuestos olefínicos, inhibiendo la polimerización de los compuestos olefínicos, llevando a cabo el tratamiento en presencia de aproximadamente 20 ppb a menos de 1.000 ppb de un radical libre estable, como un nitróxido.

La patente de EE.UU. n° 5.254.760 describe la inhibición de la polimerización de un compuesto vinil-aromático como estireno, durante la destilación o purificación, mediante la presencia de al menos un compuesto de nitroxilo estable junto con al menos un compuesto nitro aromático.

La patente de EE.UU. n° 5.290.888 describe un procedimiento para estabilizar un monómero u oligómero con insaturación etilénica de una polimerización prematura en el que se añade una cantidad estabilizante de una amina con impedimento estérico sustituida con N-hidroxi a dicho monómero u oligómero polimerizable. El monómero u oligómero con insaturación etilénica abarca monómeros u oligómeros vinílicos que portan al menos un resto polimerizable. La amina con impedimento estérico sustituida con N-hidroxi se dice que inhibe la polimerización prematura en la fase líquida y/o vapor.

La patente de EE.UU. n° 5.446.220 describe métodos para inhibir la polimerización de monómeros vinil-aromáticos en sistemas de tratamiento exentos de oxígeno. Estos métodos comprenden añadir de 1 a aproximadamente 10.000 partes por millón de monómero de una combinación de un compuesto de dinitrofenol, un compuesto de hidroxilamina y un compuesto de fenilenodiamina. Preferentemente, se usan 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol o 4,6-dinitro-o-cresol en combinación con bis-(hidroxipropil)hidroxilamina y N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina.

La patente de EE.UU. n° 5.545.786 describe que los inhibidores de nitroxilo en combinación con algo de oxígeno reducen la polimerización prematura de monómeros vinil-aromáticos durante los procedimientos de fabricación de estos monómeros. Se describe también que se usan incluso cantidades pequeñas de aire en combinación con los inhibidores de nitroxilo en períodos de inhibición grandemente prolongados para dichos monómeros.

La patente de EE.UU. n° 5.932.735 describe que derivados seleccionados de 1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina son eficaces como inhibidores para evitar la polimerización prematura de ácidos acrílicos y metacrílicos, sus ésteres, sus amidas, acetato de vinilo y acrilonitrilo en presencia de agua.

La patente de EE.UU. n° 6.143.205 describe una mezcla para inhibir la polimerización prematura de monómeros que contiene (A) monómeros que contienen vinilo y (B) una cantidad eficaz de una mezcla de (i) de 0,05 a 4,5% en peso, basado en la mezcla total (B), de al menos un compuesto de N-oxilo de una amina secundaria que no porta átomos de hidrógeno en los átomos de carbono α y (ii) de 99,95 a 95,5% en peso, basado en la mezcla total (B), de al menos un compuesto nitro.

Las patentes rusas 1.027.150, 1.139.722 y 1.558.888 describen la formación disminuida de polímeros durante condiciones normales de funcionamiento (inhibidores verdaderos), pero no protegen el sistema en situaciones de emergencia de corte de la alimentación, es decir, no hay un efecto retardado.

Sumario de la invención

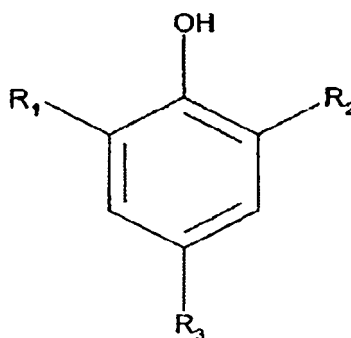
De acuerdo con la presente invención, los sistemas inhibidores que comprenden fenoles sulfonados se ha encontrado que son excelentes inhibidores y retardadores para evitar la polimerización de monómeros con insaturación etilénica, especialmente compuestos vinil-aromáticos, cuando son usados con nitrofenoles, como 2,4-dinitro-o-sec-butilfenol (DNBP). Opcionalmente, este sistema inhibidor puede ser usado en combinación con compuestos de tipo de radicales nitroxilo o nitrosoanilinas y aminas.

Es una ventaja de la presente invención que los fenoles sulfonados puedan ser producidos en el procedimiento de fabricación de DNBP. Como los DNBP son un segundo componente preferido de la combinación inhibidora reivindicada, ambos componentes pueden ser fabricados en el mismo procedimiento. Consecuentemente, la fabricación puede ser simplificada produciendo ambos componentes en el mismo procedimiento y el mismo lugar. Esto proporciona la ventaja económica de que el material puede ser producido en un procedimiento ya existente a bajo coste, sin inversiones de capital. Desde un punto de vista del cliente, se realiza una ventaja económica debido al bajo coste de fabricación (bajo precio), y el superior rendimiento de la combinación inhibidora reivindicada. Esto último da lugar a un bajo uso de inhibidor y baja preparación de polímero.

Por tanto, es un objeto de la presente invención desarrollar una combinación inhibidora de la polimerización altamente eficaz y económica con extraordinarias cualidades inhibidoras y retardadoras.

Estos y otros objetos son obtenidos mediante la presente invención, que se dirige a un método para inhibir la polimerización prematura y el crecimiento de polímeros de monómeros con insaturación etilénica, que comprende añadir a dichos monómeros una cantidad eficaz de una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

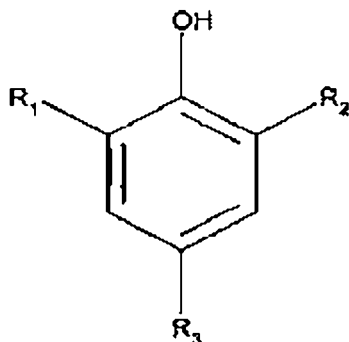
(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ; y

(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol.

En una realización preferida, la presente invención se dirige a un método para inhibir la polimerización prematura y el crecimiento de polímeros de monómeros con insaturación etilénica, que comprende añadir a dichos monómeros una cantidad eficaz de una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ;

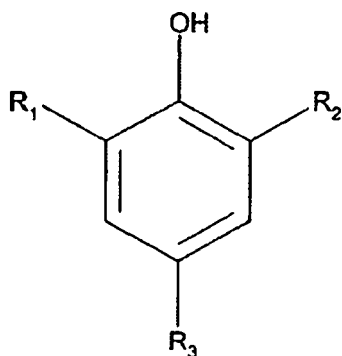
(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol;

(C) al menos un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas; y

(D) al menos una amina.

En otro aspecto, la presente invención se dirige a una composición que comprende una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ;

(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol).

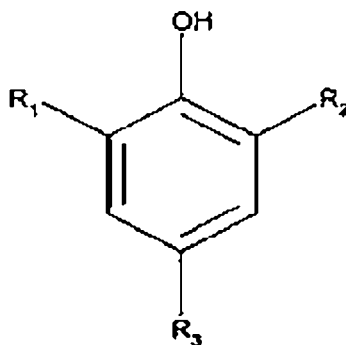
(C) al menos un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas; y

(D) al menos una amina.

Descripción de las realizaciones preferidas

Como se estableció anteriormente, la presente invención se dirige a sistemas inhibidores que comprenden una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ; y

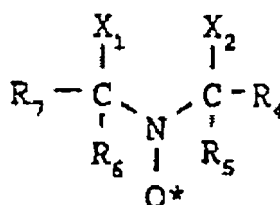
(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol.

En una realización preferida, el sistema inhibidor comprende adicionalmente al menos una amina y al menos un inhibidor adicional seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas.

Cuando R_2 es hidrocarbilo, es preferentemente un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o cadena ramificada de uno a 50 átomos de carbono, más preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono que comprende, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, oleilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo, isómeros de los que anteceden (como, por ejemplo, isopropilo, sec-butilo, neopentilo, etc.) y similares; o grupos alquilo cíclicos como ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

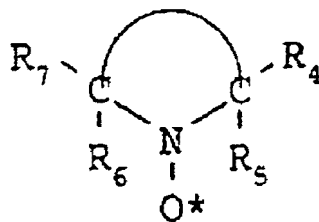
Los nitrofenoles que pueden ser empleados en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin limitación 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol, 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol, m-nitro-p-cresol, 2,6-dinitro-p-cresol y similares. Es preferido el 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol.

Cuando el sistema inhibidor de la presente invención comprende un inhibidor adicional que es un compuesto de nitroxilo, el compuesto de nitroxilo es preferentemente un compuesto de nitroxilo con impedimento estérico estable que tiene la fórmula estructural:



en la que R_4 y R_7 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos y R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos; y X_1 y X_2 (1) se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, COOR_7 , $-\text{S}-\text{COR}_7$, $-\text{OCOR}_7$ (en que R_7 es alquilo o arilo), amido, $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, carbonilo, alquenilo o alquilo de 1 a 15 átomos de carbono o (2) tomados conjuntamente forman una estructura anular con el átomo de nitrógeno.

En una realización particularmente preferida, el compuesto de nitroxilo con impedimento estérico estable tiene la fórmula estructural:

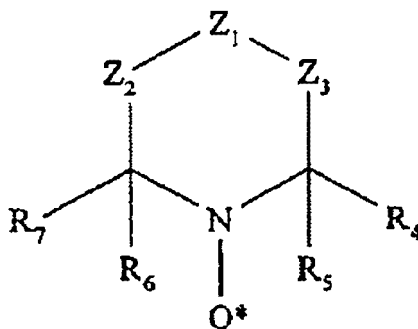


en la que R_4 y R_7 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos y R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos; y la parte



representa los átomos necesarios para formar un anillo heterocíclico de cinco, seis o siete miembros.

Consecuentemente, una de las diversas clases de nitróxidos cíclicos que pueden ser empleados en la práctica de la invención puede estar representada por la siguiente fórmula estructural:



en la que Z_1 , Z_2 y Z_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en oxígeno, azufre, aminas secundarias, aminas terciarias, fósforo de diversos estados de oxidación y átomos de carbono sustituidos o sin sustituir, como $>\text{CH}_2$, $>\text{CHCH}_3$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}(\text{CH}_3)_2$, $>\text{CHBr}$, $>\text{CHCl}$, $>\text{CHI}$, $>\text{CHF}$, $>\text{CHOH}$, $>\text{CHCN}$, $>\text{C}(\text{OH})\text{CN}$, $>\text{CHCOOH}$, $>\text{CHCOOCH}_3$, $>\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$, $>\text{C}(\text{OH})\text{COOC}_2\text{H}_5$, $>\text{C}(\text{OH})\text{COOCH}_3$, $>\text{C}(\text{OH})\text{CHOHC}_2\text{H}_5$, $>\text{CR}_8\text{OR}_9$, $>\text{CHNR}_8\text{R}_9$, $>\text{CONR}_8\text{R}_9$, $>\text{C}=\text{NOH}$, $>\text{C}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$, $>\text{CF}_2$, $>\text{CCl}_2$, $>\text{CBr}_2$, $>\text{Cl}_2$, $>\text{CR}_8\text{PR}_{13}\text{R}_{14}\text{R}_{15}$, y similares, en los que R_8 y R_9 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo y acilo y R_{13} , R_{14} y R_{15} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en electrones no compartidos, alquilo, arilo, $=\text{O}$, OR_{16} y $\text{NR}_{17}\text{R}_{18}$, en que R_{16} , R_{17} y R_{18} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y arilo. Cuando R_8 y/o R_9 son alquilo, es preferido que sean un alquilo inferior (es decir, uno que tenga de uno a cinco átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y sus isómeros).

ES 2 343 071 T3

Cuando R_8 y/o R_9 son arilo, es preferido que sean arilo de 6 a 10 átomos de carbono, por ejemplo, fenilo o naftilo que, además, pueden estar sustituidos con sustituyentes que no interfieran, por ejemplo, grupos alquilo inferior, halógenos y similares.

5 Cuando R_8 y/o R_9 son acilo, es preferido que sean acilo de la estructura

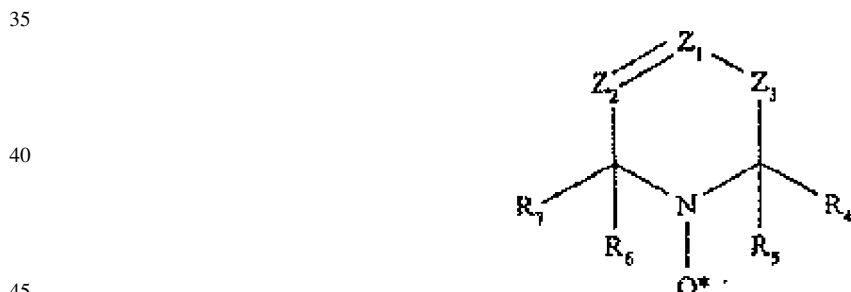


en la que R_{19} es alquilo, arilo, OR_{20} o $NR_{20}R_{21}$ y en que R_{20} y R_{21} son alquilo, arilo o



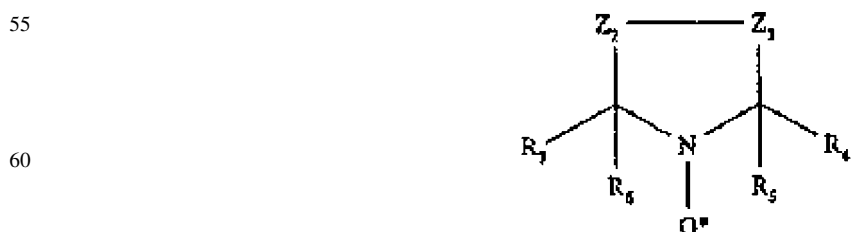
30 en la que R_{22} es alquilo o arilo. Cuando R_{19} , R_{20} , R_{21} o R_{22} son alquilo, son preferentemente alquilo de 1 a 15 átomos de carbono, más preferentemente alquilo inferior de 1 a 5 átomos de carbono, como se describió anteriormente. Cuando R_{19} , R_{20} , R_{21} o R_{22} son arilo, son preferentemente arilo de 6 a 10 átomos de carbono, como se describió anteriormente.

Otras de las diversas clases de nitroxidos cíclicos que puede ser empleada en la práctica de la presente invención puede estar representada por la siguiente fórmula estructural:



50 en la que Z_1 , Z_2 que pueden ser iguales o diferentes, son nitrógeno o átomos de carbono sustituidos o sin sustituir como $=C(H)-$, $=C(CH_3)-$, $=C(COOH)-$, $=C(COOCH_3)-$, $=C(COOC_2H_5)-$, $=C(OH)-$, $=C(CN)-$, $=C(NR_8R_9)-$, $=C(CONR_8R_9)-$ y similares y en los que Z_3 , R_8 y R_9 son como se describieron anteriormente.

Los nitroxidos cíclicos empleados en la práctica de la presente invención pueden derivar también de anillos de 5 miembros. Estos compuestos son de la estructura:

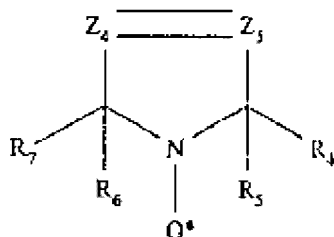


65 en la que Z_2 y Z_3 , que pueden ser iguales o diferentes, son azufre, oxígeno, aminas secundarias, aminas terciarias, fósforos de diversos estados de oxidación o átomos de carbono sustituidos o sin sustituir como $>CH_2$, $>CHCH_3$, $>C=O$, $>C(CH_3)_2$, $>CHBr$, $>CHCl$, $>CHI$, $>CHF$, $>CHOH$, $>CHCN$, $>C(OH)CN$, $>CHCOOH$, $>CHCOOCH_3$, $>CHCOOC_2H_5$, $>C(OH)COOC_2H_5$, $>C(OH)COOCH_3$, $>C(OH)CHOHC_2H_5$, $>CR_8OR_9$, $>CHNR_8R_9$, $>CCONR_8R_9$,

ES 2 343 071 T3

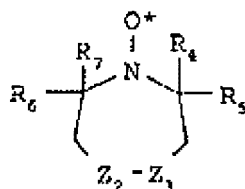
$>C=NOH$, $>C=CH-C_6H_5$, CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , Cl_2 , $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ y similares, en los que los diversos grupos R son como se describió anteriormente.

Los nitroxidos cíclicos empleados en la práctica de la presente invención pueden tener también la estructura:



en la que Z_4 y Z_5 , que pueden ser iguales o diferentes pueden ser nitrógeno o un átomo de carbono sustituido o sin sustituir, como $=C(H)-$, $=C(CH_3)-$, $=C(COOH)-$, $=C(COOCH_3)-$, $=C(COOC_2H_5)-C(OH)-$, $=C(CN)-$, $=C(NR_8R_9)-C(CONR_8R_9)-$ y similares, en los que R_8 y R_9 son como se describieron anteriormente.

Otra clase de nitroxidos cíclicos que pueden ser empleados en la práctica de la presente invención es de la estructura:



en la que Z_2 y Z_3 , que pueden ser iguales o diferentes, son azufre, oxígeno, aminas secundarias, aminas terciarias o átomos de carbono sustituidos o sin sustituir, como $>CH_2$, $>CHCH_3$, $>C=O$, $>C(CH_3)_2$, $>CHBr$, $>CHCl$, $>CHI$, $>CHF$, $>CHOH$, $>CHCN$, $>C(OH)CN$, $>CHCOOH$, $>CHCOOCH_3$, $>CHCOOC_2H_5$, $>C(OH)COOC_2H_5$, $>C(OH)COOCH_3$, $>C(OH)CHOHC_2H_5$, $>CHNR_8R_9$, $>CONR_8R_9$, $>CR_8OR_9$, $>C=NOH$, $>C=CH-C_6H_5$, CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , Cl_2 , $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ y similares, en los que los diversos grupos R son como describieron anteriormente.

Además, pueden estar presentes dos o más grupos nitroxilo en la misma molécula, por ejemplo, estando unidos a través de uno o más de los restos de tipo Z mediante un grupo conector E, como se describe en la patente de EE.UU. número 5.254.760.

Como se estableció anteriormente, para todas las estructuras de nitroxilo anteriores R_4 y R_7 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos y R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos. Los grupos alquilo (o alquilo sustituido con heteroátomos) R_4 a R_7 pueden ser iguales o diferentes y contienen preferentemente uno a 15 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo y similares y sus isómeros, por ejemplo, t-butilo, 2-etilhexilo, y similares. Es más preferido que R_4 a R_7 se seleccionen independientemente entre alquilo inferior (o alquilo inferior sustituido con heteroátomos) de uno a cinco átomos de carbono (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, y sus isómeros). Cuando estén presentes sustituyentes de heteroátomos pueden incluir, por ejemplo, halógeno, oxígeno, azufre, nitrógeno y similares. Lo más preferido es que la totalidad de R_4 a R_7 sea metilo.

Ejemplos de compuestos de radicales libres de nitroxidos adecuados que pueden ser usados en combinación con el donante de hidrógeno o aceptor de electrones en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin estar limitados a ellos:

N,N-di-terc-butilnitroxido;

N,N-di-terc-amilnitroxido;

N-terc-butyl-2-metil-1-fenil-propilnitroxido;

N-terc-butyl-1-dietilfosfono-2,2-dimetilpropilnitroxido;

ES 2 343 071 T3

- 2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 5 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-dimetilamino-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 10 4-etanoiloxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 15 3-amino-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 2,2,4,4-tetrametil-1-oxa-3-azacillopentil-3-oxi;
- ácido 2,2,4,4-tetrametil-1-oxa-3-pirrolinil-1-oxi-3-carboxílico;
- 20 2,2,3,3,5,5,6,6-octametil-1,4-diazaciclohexil-1,4-dioxi;
- 4-bromo-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 25 4-cloro-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-yodo-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-fluoro-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 30 4-ciano-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 35 4-carbometoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-carboetoxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-ciano-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 40 4-metil-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-carboetoxi-4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 45 4-hidroxi-4-(1-hidroxipropil)-2,2,6,6-tetrametil-piperidiniloxi;
- 4-metil-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 4-carboxi-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 50 4-carbometoxi-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 4-carboetoxi-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 55 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 4-amido-2,2,6,6-tetrametil-1,2,5,6-tetrahidropiridino-1-oxilo;
- 3,4-diceto-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 60 3-ceto-4-oximino-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 3-ceto-4-bencilidino-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 65 3-ceto-4,4-dibromo-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;
- 2,2,3,3,5,5-hexametilpirrolidiniloxi;

3-carboximido-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

3-oximino-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

5 3-hidroxi-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

3-ciano-3-hidroxi-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

3-carbometoxi-3-hidroxi-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

10 3-carboetoxi-3-hidroxi-2,2,5,5-tetrametilpirrolidiniloxi;

2,2,5,5-tetrametil-3-carboxamido-2,5-dihidropirrol-1-oxilo;

15 2,2,5,5-tetrametil-3-amino-2,5-dihidropirrol-1-oxilo;

2,2,5,5-tetrametil-3-carboetoxi-2,5-dihidropirrol-1-oxilo;

2,2,5,5-tetrametil-3-ciano-2,5-dihidropirrol-1-oxilo;

20 bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)succinato,

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

25 bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)sebacato;

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

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

30 bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)isoftalato;

bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)tereftalato;

35 bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)hexahidrottereftalato;

N,N'-bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)adipamida;

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

40 N-(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-dodecilsuccinimida;

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

45 4,4'-etilenobis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona); y similares.

Como se usa en la presente memoria descriptiva, la abreviatura TEMPO representa 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi. Por tanto, 4-amino-TEMPO es 4-amino-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi; 4-hidroxi-TEMPO es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (también conocido en la técnica como HTEMPO); 4-oxo-TEMPO es 4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi; etc.

Es preferido que un miembro de la combinación empleado en la práctica de la presente invención sea 4-amino-TEMPO, 4-oxo-TEMPO, 4-hidroxi-TEMPO o TEMPO.

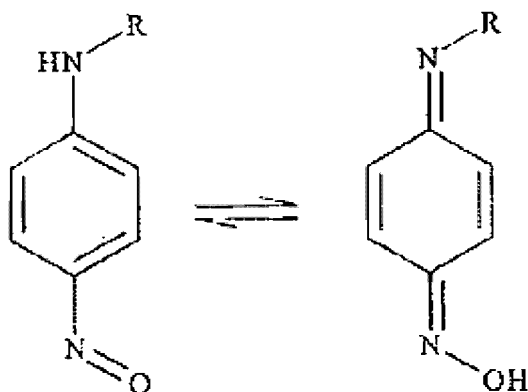
55 Pueden ser empleadas también combinaciones de dos o más de los que anteceden, por ejemplo 4-amino-TEMPO y 4-oxo-TEMPO.

Estos compuestos de radicales libres de nitróxidos estables pueden ser preparados mediante métodos conocidos. (Véanse, por ejemplo, las patentes de EE.UU. números 3.163.677, 3.334.103, 3.372.182, 3.422.144, 3.494.930, 3.502.692, 3.873.564, 3.966.711, y 4.665.185). Son adecuados para ser usados en una amplia gama de temperaturas, pero las temperaturas de destilación empleadas con los monómeros con insaturación etilénica que son estabilizados mediante el procedimiento de la presente invención varían normalmente en el intervalo de aproximadamente 60°C a aproximadamente 180°C, preferentemente de aproximadamente 70°C a aproximadamente 165°C y, más preferentemente de aproximadamente 80°C a aproximadamente 150°C. Estas destilaciones se realizan generalmente a una presión absoluta en el intervalo de 1.330 Pa a 16.000 Pa.

Cuando el sistema inhibidor de la presente invención comprende un inhibidor adicional que es una nitrosoanilina, puede ser una N-nitrosoanilina o una C-nitrosoanilina. Preferentemente, el compuesto de nitrosoanilina es una C-nitrosoanilina.

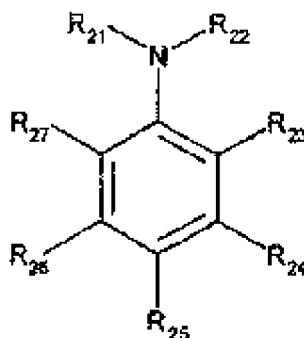
Los compuestos de C-nitrosoanilina pueden ser preparados mediante una C-nitrosación de las correspondientes anilinas de una manera típica usada para la C-nitrosación de aminas aromáticas. Por ejemplo, la reacción de la amina con ácido nitroso frío produce un compuesto N-nitroso que se reagrupa en una para-nitrosoanilina bajo la influencia de un exceso de ácido clorhídrico. En algunos casos, es más conveniente efectuar la nitrosación y la reagrupación en una etapa realizando la reacción en una solución de metanol en presencia de un exceso de cloruro de hidrógeno bajo condiciones anhidras. Este procedimiento se describe en la patente de EE.UU. número 2.046.356.

Los expertos en la técnica tendrán conocimiento de que los derivados de nitrosoanilina se entiende que se tautomerizan en derivados de quinona-imina-oxima, es decir,



Véase, por ejemplo, la publicación de Sidgwick, N.V., *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Third Edition, Clarendon Press, Oxford, 1966. Por tanto, pueden estar presentes ambas formas, especialmente en solución a temperaturas elevadas y se puede esperar que contribuyan a la actividad inhibidora de estos compuestos.

Las nitrosoanilinas que pueden ser empleadas en la práctica de la presente invención son preferentemente de la estructura:



en la cual

R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, nitroso, y sulfonilo o R_{21} y R_{22} forman un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico;

R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, aciloxi, $NR_{28}(R_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo o cualesquiera dos grupos R adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, con la condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} debe ser un grupo nitroso, y

R₂₈ y R₂₉ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo y nitroso. Preferentemente, R₂₈ es hidrógeno y R₂₉ es alquilo.

5 Cuando el sistema inhibidor de la presente invención comprende un inhibidor adicional que es una amina, la amina puede ser una amina primaria, secundaria o terciaria y puede comprender grupos alquilo, grupos arilo o sus combinaciones. Estas aminas incluyen, pero sin limitación, α -naftilamina, tiodiarilaminas, p-fenilenodiamina, o-fenilenodiamina, 2,4-diamino-difenilamina, ciclohexil-naftil-amina, polibutil-aminas, metil-anilina, difenil-p-fenilenodiamina, fenil- β -naftilamina, isopropoxidifenilamina, aldol- α -naftilamina, di- β -naftil-p-fenilenodiamina simétrica, trimetil-tihidroquinolina, ditolilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- β -naftilamina, diaminofenol, 4-ciclohexilaminofenol, p-aminofenol, o-aminofenol, 5-amino-2-hidroxitolueno y similares.

15 El monómero con insaturación etilénica, cuya polimerización y crecimiento del polímero es un objeto de la presente invención, puede ser cualquier monómero para el que sea un problema la polimerización y/o el crecimiento del polímero inesperados durante su fabricación, almacenamiento y/o distribución. Entre los monómeros que se aprovecharán de la práctica de la presente invención están: estireno, α -metilestireno, ácido estireno-sulfónico, viniltolueno, divinilbencenos, polivinilbencenos, estireno alquilado, 2-vinilpiridina, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, butadieno, cloropreno, isopreno y similares.

20 Los monómeros con insaturación etilénica no serán necesariamente estabilizados de forma indefinida mediante la presencia del (o de los) inhibido(es), especialmente cuando los monómeros son calentados como en una destilación, pero se puede considerar que están estabilizados en la medida en que A) hay un aumento medible en el tiempo durante el cual pueden ser calentados antes del comienzo de la polimerización y/o crecimiento del polímero en un sistema estático, B) la cantidad de polímero preparado a temperatura constante permanece constante a lo largo del tiempo en un sistema dinámico y/o C) la velocidad de crecimiento del polímero es significativamente más baja que cuando no está presente en sistema inhibidor.

30 Los expertos en la técnica comprenderán que, si se desea, pueden ser incluidos también depuradores de radicales libres en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, puede ser añadido aire o O₂, como se describe en las patentes de EE.UU. números 5.545.782 y 5.545.786 como también pueden ser añadidos compuestos nitro aromáticos descritos en la patente de EE.UU. número 5.254.760, teniendo los compuestos de benceno dihetero-sustituídos al menos un átomo de hidrógeno transformable, por ejemplo, un derivado de quinona como el mono-metil-éter de hidroquinona descrito en la solicitud de patente Europea 0.765.856 A1, los compuestos de hierro descritos en el documento WO 98/25872 y otros inhibidores, por ejemplo, sales fenólicas y algunas inorgánicas bien conocidas por los expertos en la técnica.

40 Los inhibidores de la polimerización pueden ser introducidos en el monómero que va a ser protegido mediante cualquier método convencional. Por ejemplo, pueden ser añadidos en forma de una solución concentrada en disolventes adecuados en dirección ascendente del punto de aplicación deseado por cualesquiera medios adecuados. Además, los componentes inhibidores individuales pueden ser inyectados separadamente en el tren de destilación junto con la alimentación entrante y/o a través de puntos de entrada separados y múltiples, con la condición de que haya una distribución eficaz de la composición inhibidora. Como los inhibidores se agotan gradualmente durante la operación de destilación, generalmente es ventajoso mantener la cantidad apropiada de los mismos en el aparato de destilación añadiéndolos durante el transcurso del procedimiento de destilación. La adición de inhibidores se puede hacer sobre una base generalmente continua o bien de forma intermitente, con el fin de mantener la concentración de inhibidores por encima del nivel mínimo requerido.

50 La concentración total de inhibidores debe ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 2.000 ppm frente al monómero que esté siendo inhibido; preferentemente de aproximadamente 5 a aproximadamente 1.000 ppm, dependiendo de las condiciones de uso.

55 La relación del primero componente (A) al segundo componente (B), basada en el total de ambos componentes, es de aproximadamente 1 a 100% p de A: aproximadamente 99 a 0% p de B; preferentemente, aproximadamente 25-75% p de A: aproximadamente 75-25% p de B; más preferentemente de aproximadamente 50-75% p de A: aproximadamente 50-25% p de B.

Las ventajas y las características importantes de la presente invención resultarán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

60 Ejemplos

Ejemplo 1

65 Se colocó H₂SO₄ concentrado (280 gramos, 2,8 moles) en un matraz de un litro equipado con un agitador mecánico termopar, manto calefactor, condensador y tubo de plástico. El ácido se precalentó a 40°C y se introdujeron 300 gramos de o-sec-butilfenol (OSBP) (2 moles) a través del tubo de plástico con la rapidez suficiente para calentar el sistema a 82°C. La temperatura inicial de 40°C alcanzó los 82°C después de 40 minutos. Después de eso, la mezcla de reacción

ES 2 343 071 T3

tuvo que ser calentada para mantener la temperatura a 82°C. La adición duró 1 hora y 45 minutos. El producto, OSBP sulfonado (SOSBP) se usó para los ensayos de rendimiento del inhibidor en presencia de DNBP.

5 Ejemplo 2

Se ensayaron las propiedades del inhibidor de estireno y el retardante en un ensayo de calderín dinámico continuo que verificaba la formación de polímero mediante espectrofotometría de UV. Según este ensayo, el inhibidor es añadido a monómero de estireno a partir del cual se separa previamente terc-butilcatecol (TBC) por destilación. Este estireno (180 gramos) se introduce en un matraz, que se sumerge en un baño de aceite. La temperatura del estireno es habitualmente de 116°C. Durante el ensayo, se introduce una alimentación nueva en el matraz a la velocidad de tres gramos/minuto y, al mismo tiempo, el material del matraz se extrae a la misma velocidad. Se continúa la fase estacionaria hasta el equilibrio. Para la fase de corte de la alimentación, se interrumpen la introducción y extracción. Se toma muestras cada hora en la fase estacionaria y cada 5-10 minutos en el corte de la alimentación.

Después de 5 horas de fase estacionaria, a 50 ppm/ 100 ppm de concentración de SOSBP/DMBP, se midió 0,0007% de polímero mientras que un corte de alimentación de 1,5 horas dio lugar a 0,024% de polímero.

20 Ejemplo 3

El ensayo de calderín dinámico continuo de SOSBP/NMP/DNBP a una concentración de 250 ppm/285 ppm/250 ppm dio lugar a 0,0039% de polímero en fase estacionaria y 0,25% de polímero después de dos horas de corte de la alimentación. Se añadió NMP (1-metil-2-pirrolidinona) para neutralizar el SOSBP ácido.

Ejemplo 4

Un ensayo de calderín dinámico continuo de SOSBP/DNBP a una concentración de 250 ppm/250 ppm dio lugar a 0,0004% de polímero en 5 horas de fase estacionaria y 0,025% de polímero después de 2 horas de corte de la alimentación.

35 Ejemplo 5

Un ensayo de calderín dinámico continuo de N,N-dietil-4-nitrosoanilina/SOSBP/NMP/DNBP a una concentración de 100 ppm/ 250 ppm/170 ppm/250 ppm dio lugar a 0,0030% de polímero en 5 horas de fase estacionaria y 0,315% de polímero después de 2 horas de corte de la alimentación.

40 Ejemplo 6

Un ensayo de calderín dinámico continuo de 4-oxo-TEMPO/SOSBP/NMP/DNBP a una concentración de 100 ppm/250 ppm/187 ppm/250 ppm dio lugar a un 0,0004% de polímero en 5 horas de fase estacionaria y 0,016% de polímero después de 2 horas de corte de la alimentación.

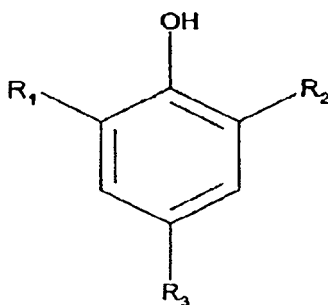
Ejemplo 7

Un ensayo de calderín dinámico continuo de DNBP solo a una concentración de 500 ppm puso de manifiesto un 0,11% de polímero en fase estacionaria y 1,18% de polímero después de 2 horas de corte de la alimentación.

REIVINDICACIONES

1. Un método para inhibir la polimerización prematura y el crecimiento de polímero de monómeros con insaturación etilénica que comprende añadir a dichos monómeros una cantidad eficaz de una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ; y

(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol.

2. El método de la reivindicación 1, en el que R_2 es un grupo alquilo o alquénilo de cadena lineal o cadena ramificada de 1 a 50 átomos de carbono.

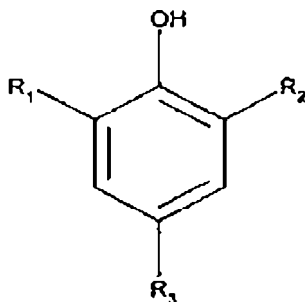
3. El método de la reivindicación 1, en el que R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, oleilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo, isómeros de los que anteceden, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

4. El método de la reivindicación 3, en el que R_2 es sec-butilo.

5. El método de la reivindicación 1, en el que el nitrofenol se selecciona entre el grupo que consiste en 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol, 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol, m-nitro-p-cresol y 2,6-dinitro-p-cresol.

6. Un método según la reivindicación 1 para inhibir la polimerización prematura y el crecimiento de polímero de monómeros con insaturación etilénica, que comprende añadir a dichos monómeros una cantidad eficaz de una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ;

(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol;

(C) al menos un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas; y

(D) al menos una amina.

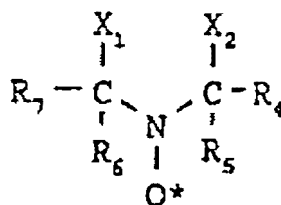
7. El método de la reivindicación 6, en el que R_2 es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o cadena ramificada de 1 a 50 átomos de carbono.

8. El método de la reivindicación 6, en el que R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, oleilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo, isómeros de los que anteceden, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

9. El método de la reivindicación 8, en el que R_2 es sec-butilo.

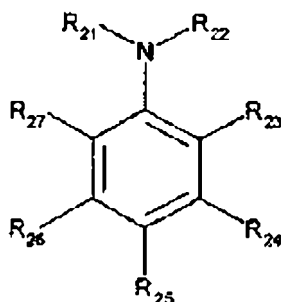
10. El método de la reivindicación 6, en el que el nitrofenol se selecciona entre el grupo que consiste en 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol, 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol, m-nitro-p-cresol y 2,6-dinitro-p-cresol.

11. El método de la reivindicación 6, en el que (C) es un compuesto de nitroxilo con impedimento estérico estable que tiene la fórmula estructural:



en la que R_4 y R_7 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos y R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos; y X_1 y X_2 (1) se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, $COOR_7$, $-S-COR_7$, $-OCOR_7$ (en que R_7 es alquilo o arilo), amido, $-S-C_6H_5$, carbonilo, alqueno o alquilo de 1 a 15 átomos de carbono o (2) tomados conjuntamente forman una estructura anular con el átomo de nitrógeno.

12. El método de la reivindicación 6, en el que (C) es una nitrosoanilina con la estructura:



en la cual

R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, nitroso, y sulfonilo o R_{21} y R_{22} pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico;

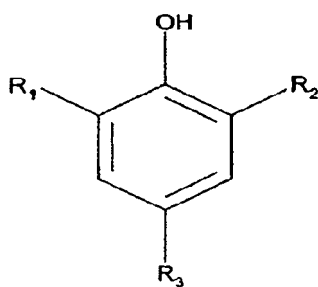
R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, aciloxi, $NR_{28}(R_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo o cualesquiera dos grupos R adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es un arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, con la condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} debe ser un grupo nitroso, y

R_{28} y R_{29} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo y nitroso.

13. El método de la reivindicación 6, en el que (D) se selecciona entre el grupo que consiste en α -naftilamina, tioldiarilaminas, p-fenilenodiamina, o-fenilenodiamina, 2,4-diamino-difenilamina, ciclohexil-naftil-amina, polibutil-aminas, metil-anilina, difenil-p-fenileno-diamina, fenil- β -naftilamina, isopropoxidifenilamina, aldol- α -naftilamina, di- β -naftil-p-fenilenodiamina simétrica, trimetil-tihidroquinolina, ditolilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- β -naftilamina, diaminofenol, 4-ciclohexilaminofenol, p-aminofenol, o-aminofenol y 5-amino-2-hidroxitolueno.

14. Una composición, que comprende una combinación de

(A) al menos un inhibidor que es un fenol sulfonado de fórmula:



en la cual

(1) R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno e hidrocarbilo; y

(2) R_1 y R_3 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y SO_3H , con la condición de que al menos uno de R_1 y R_3 es SO_3H ;

(B) al menos un inhibidor que es un nitrofenol;

(C) un inhibidor seleccionado entre el grupo que consiste en compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas; y

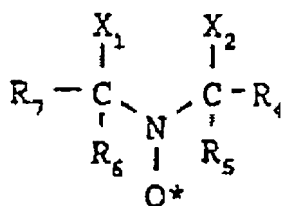
(D) una amina.

15. La composición de la reivindicación 14, en la que R_2 es un grupo alquilo o alqueno de cadena lineal o cadena ramificada de 1 a 50 átomos de carbono.

16. La composición de la reivindicación 14, en la que R_2 se selecciona entre el grupo que consiste en metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etil-hexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, oleilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo, isómeros de los que anteceden, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo.

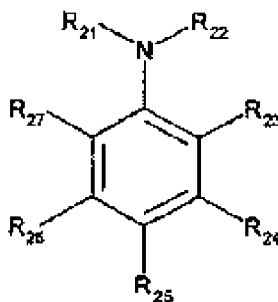
17. La composición de la reivindicación 14, en la que el nitrofenol se selecciona entre el grupo que consiste en 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol, 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol, m-nitro-p-cresol y 2,6-dinitro-p-cresol.

18. La composición de la reivindicación 14, en la que (C) es un compuesto de nitroxilo con impedimento estérico estable que tiene la fórmula estructural



en la que R_4 y R_7 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos y R_5 y R_6 se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alquilo y alquilo sustituido con heteroátomos; y X_1 y X_2 (1) se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, ciano, COOR_7 , $-\text{S}-\text{COR}_7$, $-\text{OCOR}_7$ (en que R_7 es alquilo o arilo), amido, $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$, carbonilo, alquenilo o alquilo de 1 a 15 átomos de carbono o (2) tomados conjuntamente forman una estructura anular con el átomo de nitrógeno.

19. La composición de la reivindicación 14, en la que (C) es una nitrosoanilina con la estructura



en la cual

R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, nitroso, y sulfonilo o R_{21} y R_{22} pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico;

R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxi, aciloxi, $\text{NR}_{28}(\text{R}_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo o cualesquiera dos grupos R adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, con la condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} debe ser un grupo nitroso, y

R_{28} y R_{29} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo y nitroso.

20. La composición de la reivindicación 14, en la que (D) se selecciona entre el grupo que consiste en α -naftilamina, tiodiarilaminas, p-fenilenodiamina, o-fenilenodiamina, 2,4-diamino-difenilamina, ciclohexil-naftil-amina, polibutil-aminas, metil-anilina, difenil-p-fenileno-diamina, fenil- β -naftilamina, isopropoxidifenilamina, aldol- α -naftilamina, di- β -naftil-p-fenilenodiamina simétrica, trimetil-tihidroquinolina, ditolilaminas, fenil- α -naftilamina, fenil- β -naftilamina, diaminofenol, 4-ciclohexilaminofenol, p-aminofenol, o-aminofenol y 5-amino-2-hidroxitolueno.