

República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI 0611937-9 A2**



(22) Data de Depósito: 24/05/2006  
(43) Data da Publicação: 24/04/2012  
(RPI 2155)

(51) *Int.Cl.:*

C07C 7/20  
C07B 63/04  
C07C 67/62  
C07C 51/50  
C09K 15/20  
C08L 25/00  
C08L 33/00  
C08F 2/40

(54) **Título:** MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO  
PREMATURA DE MONÔMEROS ETILENICAMENTE  
INSATURADOS, COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA

(30) **Prioridade Unionista:** 17/06/2005 US 11/156,214

(73) **Titular(es):** CHEMTURA CORPORATION

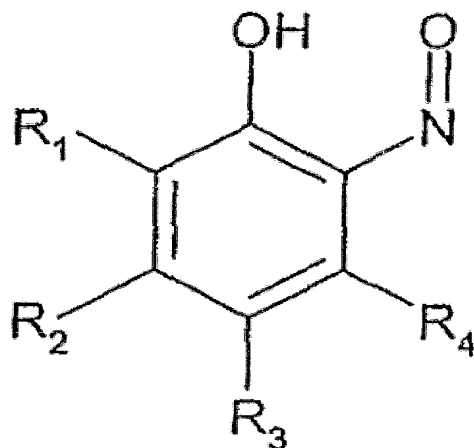
(72) **Inventor(es):** JAY WANG, PAUL E. STOTT, QINGGAO MA,  
WILLIAM A. WORTMAN

(74) **Procurador(es):** Bhering Advogados

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006020286 de  
24/05/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/138034de  
28/12/2006

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO  
PREMATURA DE MONÔMEROS ETILENICAMENTE  
INSATURADOS, COMPOSIÇÃO DE MATERIA. Um método é descrito  
na presente invenção para inibir a polimerização prematura de  
monômeros etilenicamente insaturados compreendendo a adição aos  
ditos monômeros de uma quantidade eficaz de pelo menos um inibidor  
nitroso da estrutura: Fórmula (I) na qual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> são  
selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio,  
nitro, nitroso, halogênio, COOR no qual R é hidrogênio ou alquil, alquil,  
e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>  
e R<sub>4</sub> podem ser colocados juntos para formar um anel de seis  
membros fundidos substituídos ou insubstituídos. Também é descrita  
uma composição de matéria compreendendo: A) um monômero  
etilenicamente insaturado e B) pelo menos um composto nitroso da  
estrutura descrita acima.





PI0611937-9

**MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS  
ETILENICAMENTE INSATURADOS, COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA  
ANTECEDENTES DA INVENÇÃO**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção é direcionada ao uso de pelo menos  
um composto de o-nitrosfenol, sozinho ou em combinação com  
pelo menos um composto de radical livre nitróxido estável,  
e/ou pelo menos um composto nitroaromático, e/ou pelo menos  
um composto alquide quinona, preferencialmente um quinona  
10 metídeo, e/ou pelo menos um composto de quinona, e/ou pelo  
menos um composto de hidroquinona, e/ou pelo menos um  
composto de hidroxilamina, e/ou pelo menos um composto de  
fenilenediamina, e/ou ar ou oxigênio para inibir a  
polimerização de monômeros etilenicamente insaturados.

15 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA RELACIONADA

Muitos monômeros etilenicamente insaturados polimerizam  
indesejavelmente em vários estágios de sua fabricação,  
processamento, manuseio, armazenamento e uso. Um problema  
particularmente desagradável é a incrustação do equipamento  
20 causada pela polimerização nos estágios de purificação dos  
processos de produção de tais monômeros. Polimerização, tal  
como polimerização térmica, durante a sua purificação resulta  
na perda de monômero e uma perda na eficiência da produção  
devido à deposição de polímero dentro ou sobre o equipamento  
25 que está sendo usado na purificação, os depósitos dos quais  
devem ser removidos de tempos em tempos. Adicionalmente, a  
formação de polímeros solúveis leva a perda de monômero, isto  
é, um rendimento mais baixo, e um aumento na viscosidade de  
quaisquer alcatrões que possa ser produzida.

30 Uma ampla variedade de compostos foi proposta e usada  
para a inibição de polimerização indesejada e incontrolada de  
monômeros etilenicamente insaturados. Permanece uma  
necessidade, entretanto, de um inibidor que não forneça  
somente inibição de polimerização altamente eficaz durante a  
35 operação normal de um processo de purificação ou fabricação  
contínua, mas também fornece proteção satisfatória no evento

de uma perda de alimentação de inibidor contínua. Enquanto muitos inibidores são conhecidos por fornecer proteção suficiente em um destes cenários, eles não têm sido completamente satisfatórios sob ambas as condições de  
5 operação normal e alterada.

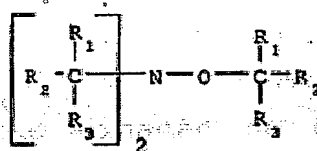
Conseqüentemente, uma necessidade substancial continua na técnica de composições aperfeiçoadas para a inibição da polimerização de tais monômeros durante sua produção e durante o processo de destilação para purificação ou  
10 separação deles das impurezas, assim como durante o transporte e armazenagem.

Compostos N-nitrosos e nitrosfenóis C são conhecidos como inibidores da polimerização, especialmente sob as condições para a produção e processamento de monômeros.

15 Compostos dinitrosos e nitrosos aromáticos também são conhecidos por serem úteis como agentes químicos capazes de promover a formação de ligação de elastômero de carga. Os compostos nitrosos aromáticos podem ser aminas aromáticas, incluindo poliaminas e compostos fenólicos. Eles são também  
20 conhecidos por serem intermediários úteis na produção de outras químicas, tal como p-aminodifenilamina.

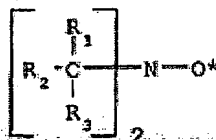
A Patente US 3.163.677 descreve hidroxilaminas trissubstituídas com N,N,O e nitróxidos dissustituídos com N,N das fórmulas:

30



35

e



45

nas quais  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  são cada um radical alquil tendo de 1 até 15 átomos de carbono. (como usado na presente invenção, a designação N-O\* denota um radical livre estável no qual o asterisco é um elétron desemparelhado). As hidroxilaminas trissubstituídas com N,N,O podem ser usadas para fazer as nitróxidos dissustituídos com N,N, que são radicais livres estáveis e são tidos como úteis como inibidores da polimerização.

10 A Patente US 3.267.132 descreve que a polimerização de nitrilas insaturadas podem ser altamente inibida pela incorporação nelas de uma quantidade menor de um composto nitroso selecionado do grupo consistindo em *p*-nitrosodiarilaminas e N-nitrosoarilaminas.

15 As Patentes US 3.988.212 e 4.341.600 descrevem o uso de N-nitrosodifenilamina combinada com derivados de dinitrocresol para a inibição da polimerização de compostos aromáticos de vinil sob condições de destilação a vácuo.

20 As Patentes US 4.003.800 e 4.040.911 descrevem o uso de alquides quinonas em um processo de purificação de estireno.

A Patente US 4.086.147 descreve um processo usando 2-nitro-*p*-cresol como um inibidor de polimerização.

25 As Patentes US 4.105.506 e 4.252.615 descrevem um processo usando 2,6-dinitro-*p*-cresol como um inibidor de polimerização.

As Patentes US 4.132.602 e 4.132.603 descrevem o uso de um composto nitro aromático halogenado como um inibidor de polimerização para uso durante a destilação de compostos aromáticos de vinil.

30 A Patente US 4.182.658 descreve um método para evitar a polimerização de um composto aromático de vinil facilmente polimerizável durante a destilação em temperaturas elevadas com um aparelho de destilação que é sujeito a uma condição de emergência, tal como uma interrupção de força. Este método  
35 compreende alimentação forçada de um inibidor de polimerização suplementar tendo uma alta solubilidade no

composto aromático de vinil e uma eficácia de longa duração dentro de cada vaso de destilação de um aparelho de destilação convencional em uma quantidade suficiente para evitar a polimerização nele.

5       A Patente US 4.252.615 descreve um processo para a destilação de compostos aromáticos de vinil facilmente polimerizáveis e um inibidor de polimerização para o mesmo. O processo compreende submeter um composto aromático de vinil a temperaturas elevadas em um sistema de destilação na presença  
10 de um inibidor de polimerização compreendendo 2,6-dinitro-p-cresol.

A Patente US 4.341.600 descreve um processo para destilar viniltolueno compreendendo submeter viniltolueno a condições de destilação na presença de uma mistura inibidora  
15 de polimerização sinérgica de N-nitrosodifenilamina (NDPA) e dinitro-para-cresol (DNPC). Preferencialmente de aproximadamente 100 a aproximadamente 300 ppm por peso e aproximadamente 300 a aproximadamente 700 ppm por peso DNPC são dissolvidos no viniltolueno bruto e a solução resultante  
20 é destilada a vácuo.

A Patente US 4.466.904 descreve o uso de fenotiazina, 4-tert-butilcatecol e 2,6-dinitro-p-cresol como um sistema inibidor de polimerização na presença de oxigênio durante o aquecimento de compostos aromáticos de vinil.

25       A Patente US 4.468.343 descreve uma composição e um processo para a utilização de 2,6-dinitro-p-cresol e ou um fenilenodiamina ou 4-tert-butilcatecol na presença de oxigênio para evitar a polimerização de compostos aromáticos de vinil durante o aquecimento.

30       A Patente US 5.254.760 mostra que a polimerização de um composto aromático de vinil, tal como estireno, é muito eficazmente inibido durante a destilação ou purificação pela presença de pelo menos um composto de nitroxil estável junto com pelo menos um composto nitro aromático.

35       A patente US 5.504.243 descreve um método para inibir ácido (met)acrílico polimerizável e ésteres dele da

polimerização durante sua produção, transporte e armazenagem como o composto N-oxil inibidor e mais do que um composto selecionado do grupo consistindo em composto de sal manganês, composto de sal de cobre, composto 2,2,6,6,-  
5 tetrametilpiperidina, 4-hidróxi-2,2,6,6,- tetrametilpiperidinoxil e 4,4',4''-tris-(2,2,6,6-fosfato de tetrametilpiperidinoxil). Diz-se que o uso combinado dos inibidores fornece um efeito inibidor superior do que o uso sozinho.

10 As Patentes US 5.545.782 e 5.545.786 descrevem que inibidores nitroxil em combinação com um pouco de oxigênio reduzem a polimerização prematura de monômeros aromáticos de vinil durante os processos de fabricação de tais monômeros. Mesmo pequenas quantidades de ar usadas em combinação com  
15 inibidores nitroxil são ditos resultar em tempos de inibição imensamente prolongados para os monômeros.

As Patentes US 5.583.247, 5.670.692 e 5.750.765 descrevem a proteção de monômeros etilenicamente insaturados da polimerização prematura durante a fabricação e armazenagem  
20 pela incorporação dessa maneira de uma quantidade estabilizante eficaz de um composto de quinona metídeo tendo um elétron retirando um substituinte no grupo 7-metileno.

A Patente US 5.616.774 descreve a proteção de monômeros etilenicamente insaturados de polimerização prematura durante  
25 a fabricação e armazenamento pela incorporação neles de uma quantidade estabilizante eficaz de um composto 7-aril de quinona metídeo no qual o substituinte de 7-aril é 2-,3-, ou 4-piridil, 2-ou 3-tienil, 2-ou 3-pirril, 2- ou 3-furil, aril de seis a dez átomos de carbono, ou o dito aril substituído  
30 por um a três alquil de um a oito átomos de carbono, alcóxi de um a oito átomos de carbono, alquiltio de um a oito átomos de carbono, dialquilamina de dois a oito átomos de carbono, alcóxicarbonil de dois a oito átomos de carbono, hidro,  
35 nitro, amino, ciano, carboxi, aminocarbonil, cloro ou misturas dos ditos substituintes. A combinação destes quinona

metídeos com pelo menos um composto de nitroxil estável é também descrita.

A Patente US 5.888.356 descreve a inibição de polimerização de um composto alifático de vinil ou 5 vinilaromático em temperatura elevada na ausência de ar pelo processamento do composto alifático de vinil ou vinilaromático na presença de 4-hidróxi-2,2,6,6-tetrametilpiperitino-N-oxil ou 4-acetilamino-2,2,6,6-tetrametil piperidina-N-oxilalona ou em mistura com p- 10 nitrosfenol ou 2-metil-4-nitrosfenol.

A Patente US 5.910.232 mostra que o desempenho da inibição no processamento do estireno é aperfeiçoado através da adição de um composto de radical livre nitróxido estável ao suprimento de estireno e ao refluxo de pelo menos uma 15 coluna. Um retardante não-tóxico, tal como fenilenediamina, pode também opcionalmente ser adicionado ao suprimento de estireno e ao refluxo.

A Patente US 6.342.647 descreve que a polimerização de compostos de vinilaromático, tal como estireno, pode ser 20 inibida pela adição de uma composição que contém uma hidroxilamina impedida, e, opcionalmente, um sinergista junto com a hidroxilamina impedida. Em uma modalidade da invenção, a hidroxilamina dissubstituída-N N impedida tem a fórmula:  $[(R^1 R^2 R^3)C]_2 N-OH$  onde  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  são independentemente 25 selecionados do grupo consistindo em hidrogênio, porções de alcaril, aralquil, aril, alquil cíclicos ou ramificados ou lisos; onde não mais do que dois de  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  em cada C pode ser hidrogênio de cada vez; onde um ou mais dos  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  em um C pode ser ligado a um  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  no outro C para 30 formar uma porção cíclica selecionada do grupo consistindo em porções de aralquileno e alquileno; onde quaisquer dois dos  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  em qualquer um C podem ser ligados junto para formar um cicloalquil; onde qualquer das definições acima de  $R^1$ ,  $R^2$ , e  $R^3$  pode conter um ou mais heteroátomos selecionados 35 do grupo consistindo em N, O e S; e onde o número total de átomos de carbono na hidroxilamina dissubstituída N, N

impedida varia de 6 a 70. Sinergistas opcionais podem incluir hidroxiarenos substituídos com alquil tal como 2,5-di-terc-butil hidroquinona, e agentes de transferência de hidrogênio tal como 1,2,3,4-tetra hidronaftaleno; e similares, e misturas dele.

A Patente US 6.395.943 descreve um processo para a inibição da polimerização de compostos de vinilaromático, tal como estireno, durante sua destilação. O processo envolve a adição de uma mistura de pelo menos dois inibidores para o composto de vinilaromático. Uma tal combinação é N,N'-di-2-butyl-N,N',4-dinitroso-1,4-diaminobenzeno e dinitrocresol. Um estabilizador tal como N,N'-di-2-butyl-1,4-diaminobenzeno também pode ser adicionado.

A Patente US 6.685.823 descreve um método para a inibição de polimerização prematura de monômeros etilenicamente insaturados compreendendo a adição aos ditos monômeros uma quantidade eficaz de pelo menos um inibidor selecionado do grupo consistindo em C-nitrosoanilina e compostos de quinona imina oxima. Também é descrita uma composição de matéria compreendendo: A) um monômero etilenicamente insaturado e B) uma quantidade inibidora eficaz, suficiente para evitar a polimerização prematura durante a destilação ou purificação do dito monômero etilenicamente insaturado, de pelo menos um inibidor selecionado do grupo consistindo em compostos de quinona imina oxima e C-nitrosoanilina usados juntos com uma quantidade eficaz de oxigênio ou ar para aumentar a atividade de inibição do dito inibidor.

O Pedido de Patente Européia 0.178.168 A2 descreve um método para a inibição da polimerização de um  $\alpha,\beta$ -ácido monocarboxílico etilenicamente insaturado durante sua recuperação por destilação pelo uso de um radical livre nítróxido.

O Pedido de Patente Européia 240.297 A1 mostra o uso de um dinitrofenol e hidroxilamina substituído para inibir a polimerização de um composto vinilaromático em temperaturas

elevadas em um processo de destilação.

O pedido de Patente Européia 0.765.856 A1 descreve uma composição de ácido acrílico estabilizado na qual a polimerização do ácido acrílico é inibida durante o processo de destilação para purificar ou separar o ácido acrílico assim como durante o transporte e armazenagem. As composições compreendem três componentes: (a) ácido acrílico, (b) um radical nitroxil estável, e (c) um composto benzeno substituído com di-hetero tendo pelo menos um hidrogênio transferível (por exemplo, um derivado de quinona tal como hidroquinona monometil éter (MEHQ)). Durante o processo de destilação, transporte e armazenagem os componentes (b) e (c) estão presentes em uma quantidade inibidora de polimerização. Durante o processo de destilação, oxigênio (d) é preferencialmente adicionado com componentes (b) e (c).

FR 2.761.060 refere-se à prevenção de polimerização prematura de estireno durante sua produção pela desidrogenação de etilbenzeno pela injeção dentro do processo efluente um inibidor de radical baseado em um derivado oxil-tetrametilpiperidina.

Hung. 150.550 descreve que a polimerização de radical livre foi inibida com compostos nitroso orgânicos, por exemplo,  $p$ -H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>NO(I),  $\alpha$ -nitroso- $\beta$ -naftol, ou  $\beta$ -nitroso- $\alpha$ -naftol. Por exemplo, diz-se que a adição de 0,3 grama de (I) a um litro de estireno resultou na estabilidade do último por meses. Também, (I) poderia se removido com axodiisobutironitrila.

JP2003277302 descreve que 5 ppm de um 4-hidroxil TEMPO/95 ppm mistura DBSA pode inibir a polimerização de estireno por dez minutos sob certas condições de teste laboratorial.

JP2003277423 descreve que 5 ppm DBSA/100 ppm DNBP mostrou um bom efeito inibidor.

SU-478838 é dirigida à inibição da polimerização de radical dos acrilatos de oligoéster e a prevenção dos peróxidos oligoméricos usando um inibidor de polimerização

binário compreendendo quinona.

WO 98/14416 descreve que a polimerização de monômeros aromáticos de vinil, tal como o estireno é inibido pela adição de uma composição de radical nitroxil impedido estável e um composto oxima.

WO 98/25872 refere-se a misturas de substâncias contendo: (A) compostos contendo grupos de vinil; (B) uma quantidade ativa de uma mistura que inibe a polimerização prematura dos compostos contendo grupos de vinil e contém: (i) pelo menos um composto N-oxil de uma amina secundária que não carrega nenhum átomo de hidrogênio nos átomos de  $\alpha$ -carbono; e (ii) pelo menos um composto de ferro; (C) opcionalmente compostos nitro; e (D) opcionalmente co-estabilizadores. A publicação também descreve um processo para a inibição da polimerização prematura de compostos (A) contendo grupos de vinil, e o uso de (B) opcionalmente misturado com compostos de nitro (C) e/ou co-estabilizadores (D) para a inibição da polimerização prematura de compostos polimerizáveis radicalmente e materiais orgânicos estabilizantes diante do efeito nocivo dos radicais.

WO 99/20584 descreve que a polimerização pode ser inibida durante a produção anaeróbica de estireno através da adição de uma combinação de um composto de radical livre de nitróxido estável e um composto fenilenediamina não-tóxico.

Georgieff, K.K., *J. Appl. Polymer Sci.* 9(6):2009-18 (1965) mediu o efeito inibidor dos seguintes compostos na polimerização de volume do metil metacrilato: hidroquinona, *p*-terc-butilcatecol, *p*-metoxifenol, 2,4-dicloro-6-nitrofenol, *n*-propil galato, di-terc-butil-*p*-cresol, 2,2'-metilenebis(4-metil-6-terc-butilfenol), 1-amino-7-naftol, *p*-benzoquinona, 2,6-dicloro-*p*-benzoquinona, 2-amino-1,4-naftoquinona, três aminoantraquinonas, difenilamina, *p*-nitrosodimetilanilina,  $\alpha$ - e  $\beta$ -naftilamina, fenotiazina, *N*-nitroso-dimetilamina, hexametilfosforamida, *n*-dodecil mercaptano, benzenetiol, 2,2-difenil-1-picrilbidrazil, fenil hidrazina, divinilacetileno, e vários sais de cobre e antimônios. A polimerização foi

realizada em um tubo de ensaio em uma banheira a 101,2°C, usando benzoil peróxido como iniciador. Geralmente, fenóis e naftóis foram os inibidores mais fortes, seguidos pelas quinonas, aminas aromáticas, 2,2-difenil-1-picril hidrazil, antimônios pentaclorídricos, fenil hidrazina, divinilacetileno, e os tióis.

Harth, E. e outros., *Chem. Commun.* 9:823-824 (2001) relataram que o elo H intramolecular é um instrumento poderoso no aumento do desempenho dos iniciadores alcocilamina para a polimerização de radicais livres vivos mediados por nitróxidos.

Os anteriores são incorporados na presente invenção para referência em suas totalidades.

#### **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

É bastante conhecido que os compostos de vinil, tais como estireno e acrilatos, têm uma forte tendência a polimerizar sob temperaturas elevadas. Esta polimerização é indesejável durante sua fabricação, processamento, manuseio, armazenagem, e uso. Um problema particular durante o processo de purificação do monômero, usualmente através da destilação a vácuo contínua, a formação de polímero solúvel leva a perda de monômero, isto é, um rendimento inferior, e um aumento na viscosidade de quaisquer alcatrões que possam ser produzidas, e uma perda na eficácia da produção devido à deposição de polímero dentro ou sobre o equipamento que está sendo usado na purificação, os depósitos dos quais devem ser removidos de tempo em tempo, e uma polimerização incontrollável e exotérmica durante uma irregularidade na planta quando nenhum inibidor fresco poderia ser adicionado pode levar a resultados desastrosos.

Uma ampla variedade de compostos foi proposta e usada para inibir a polimerização indesejada e incontrollada de monômeros etilenicamente insaturados sob condições diferentes. Muitos compostos que são eficazes para inibir a polimerização de compostos aromáticos de vinil sob condições de armazenagem, tais como alquilfenol ou hidroquinonas, não

são adequados para um processo de destilação a vácuo, já que eles são eficazes somente na presença de oxigênio. A pressão parcial de oxigênio em uma coluna de destilação a vácuo é conseqüentemente muito baixa para esta armazenagem de inibidores serem eficaz.

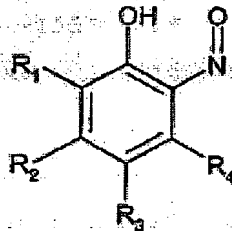
Para os compostos serem eficazes para um processo de destilação contínua, o inibidor ideal deveria trabalhar de ambas as formas: com ar e sem ar. Atualmente, estes inibidores são categorizados em duas classes: "inibidores verdadeiros" e "retardadores". Os chamados "inibidores verdadeiros" asseguram a produção baixa de polímeros indesejáveis sob condições de operação normais; entretanto, durante uma irregularidade na planta, quando não pode ser adicionado nenhum dos "inibidores verdadeiros", os inibidores restantes são consumidos rapidamente e a polimerização pode sair do controle. Estes "inibidores verdadeiros" incluem nitróxidos, composto nitroso aromático, (não-orto)nitrosafenóis, aromáticos de N-nitroso, e similares. "Retardadores" por outro lado, permitem que mais polímeros se formem durante a operação normal, o que leva a produção de monômero relativamente baixa, mas durante uma irregularidade na planta, "retardadores" são considerados como sendo capazes de proteger a coluna por um longo período de tempo. Nitrofenóis aromáticos são considerados como sendo tais compostos. Previamente conhecidos inibidores de destilação não têm ambas as marcas de "inibidor verdadeiro" e "retardador" e não são completamente satisfatórios.

Misturas físicas de "inibidores verdadeiros" e "retardadores" aparentemente resolveram o problema. Por exemplo, misturas disponíveis comercialmente de 100 ppm de nitróxido e 150 ppm de misturas DNBP são comumente usadas, mas, na verdade, elas não oferecem proteção por tempo suficiente durante uma irregularidade na planta séria. O "inibidor verdadeiro" é consumido rapidamente durante uma irregularidade na planta e a quantidade do "retardador" DNBP deixada na mistura física, que neste caso é

significativamente menor do que quando o próprio "retardador" é usado sozinho, não é suficiente para lidar com a situação. Portanto, a polimerização pode sair de controle muito mais rapidamente, já que a mistura não pode fornecer um tempo de  
5 proteção suficientemente longo para a instalação.

A presente invenção é direcionada ao uso de pelo menos um composto tendo ambas as características de inibidor verdadeiro e retardador, sozinho ou em combinação com pelo menos um inibidor adicional, na presença ou ausência de ar ou  
10 oxigênio, para evitar ou retardar a polimerização de monômeros etilenicamente insaturados.

Mais particularmente, a presente invenção é direcionada a um método para a inibição de polimerização prematura de monômeros etilenicamente insaturados compreendendo a adição  
15 aos ditos monômeros de uma quantidade eficaz de pelo menos um inibidor nitroso da estrutura:



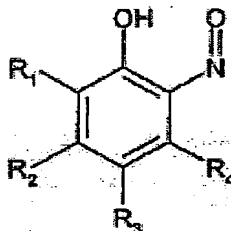
30 na qual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, COOR nos quais R é hidrogênio ou alquil, alquil e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , isto é,  $R_1$  e  $R_2$  ou  $R_2$  e  $R_3$ , ou  $R_3$  e  $R_4$ , podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos. Por conveniência, compostos tendo esta estrutura são referidos na  
35 presente invenção simplesmente como orto-nitrososfenóis.

40 Em um outro aspecto, a presente invenção é direcionada para uma composição de matéria compreendendo:

- A) um monômero etilenicamente insaturado e
- B) uma quantidade inibidora eficaz, suficiente para

evitar a polimerização prematura durante a destilação ou purificação do dito monômero etilenicamente insaturado, de pelo menos um composto nitroso da estrutura:

5



15

na qual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, COOR no qual R é hidrogênio ou alquil, alquil, e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos.

25 Preferivelmente, o composto nitroso é um orto-nitrosfenol substituído ou insubstituído ou um orto-nitrosoaftol substituído ou insubstituído.

#### DESCRIÇÃO DAS MODALIDADES PREFERIDAS

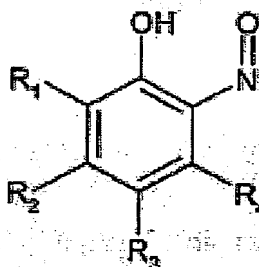
Os compostos nitrosos da presente invenção que são disponíveis comercialmente, podem ser usados sozinhos ou em combinação com pelo menos um composto nitroxil, pelo menos um composto nitroaromático, pelo menos um alquide quinona, pelo menos um derivado de quinona, pelo menos um derivado de hidroquinona, pelo menos um composto hidroxilamina, pelo menos um composto fenilenediamina, ar ou oxigênio, ou uma mistura dos anteriores.

Estes compostos são adequados para o uso sobre uma ampla variedade de temperaturas, mas as temperaturas de destilação empregadas com os monômeros etilenicamente insaturados que são estabilizados pelo processo da presente invenção variam tipicamente de aproximadamente 60°C a aproximadamente 180°C, preferivelmente de aproximadamente 70°C a aproximadamente 165°C e, mais preferivelmente, de aproximadamente 80°C a

40

aproximadamente 150°C. Tais destilações são geralmente efetuadas em uma pressão absoluta na variação de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.200 mm de Hg.

Como foi notado anteriormente, os compostos nitrosos empregados na prática da presente invenção são da estrutura:



na qual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, alquil, alquil substituído com heteroátomo, e COOR no qual R é hidrogênio ou alquil; ou grupos adjacentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$ , isto é,  $R_1$  e  $R_2$  ou  $R_2$  e  $R_3$  ou  $R_3$  e  $R_4$ , podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos.

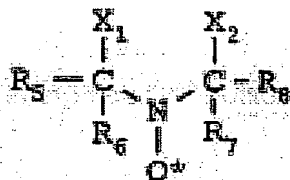
Onde qualquer um dos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ , ou  $R_4$  é alquil, eles são preferivelmente alquil de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono, por exemplo, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, tridecil, tetradecil, pentadecil, isômeros dos anteriores, e misturas deles. Similarmente, onde qualquer um dos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  ou  $R_4$  é alquil substituído com heteroátomo, a porção do alquil preferivelmente compreende de 1 a aproximadamente 15 átomos de carbono. Preferivelmente o(s) heteroátomo(s) de tais alquil substituídos com heteroátomo serão selecionados do grupo consistindo em oxigênio, enxofre, nitrogênio e combinações deles.

Onde um composto nitroso da presente invenção compreende um anel de seis membros fundidos substituído, o(s) substituinte(s) em tal anel pode(m) ser qualquer um que não

afete adversamente as características do inibidor verdadeiro e do retardador do composto como um todo de um modo significativo.

Mais preferivelmente, o composto nitroso empregado na prática da presente invenção é selecionado do grupo consistindo em 2-nitroso-naftol, 1-nitroso-2-naftol, e misturas deles.

Os compostos nitroxil que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos empregados na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:



20

na qual  $R_5$  e  $R_8$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, e alquil substituído com heteroátomo, e  $R_6$  e  $R_7$  são (1) selecionados independentemente do grupo consistindo em alquil e alquil substituído com heteroátomo, ou (2) colocados juntos, formam uma estrutura de anel com o nitrogênio; e  $X_1$  e  $X_2$  (1) são selecionados independentemente do grupo consistindo em halogênio, fósforo (em qualquer dos seus estados de oxidação), ciano,  $\text{COOR}_9$ ,  $-\text{S}-\text{COR}_9$ ,  $-\text{OCOR}_9$ , (no qual  $R_9$  é alquil ou aril), amido,  $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ , carbonil, alquenil, ou alquil de 1 a 15 átomos de carbono, ou (2) colocados juntos, formam uma estrutura de anel com o nitrogênio.

Em uma modalidade preferida particularmente, o composto nitroxil tem a fórmula estrutural:

40



na qual  $R_5$  e  $R_8$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, e alquil substituído com heteroátomo, e  $R_6$  e  $R_7$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em alquil e alquil substituído com heteroátomo, e a

10

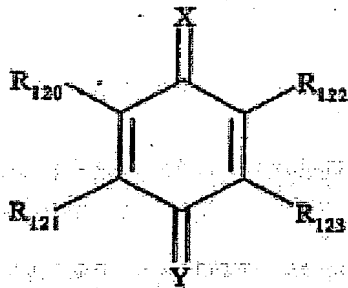


15

porção representa os átomos necessários para formar um anel heterocíclico com cinco, seis ou sete membros.

Os compostos de alquide quinona que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:

30



na qual

X é oxigênio;

Y é  $C_{124} R_{125}$ ;

40

$R_{120}$ ,  $R_{121}$ ,  $R_{122}$  e  $R_{123}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, cicloalquil, sulfonil, alquil substituído, aril substituído,  $OR_{110}$ ,  $NR_{110}$ ,  $R_{111}$ ,  $SR_{110}$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $CN$ ,  $COR_{112}$  e halogênio, ou  $R_{120}$  e  $R_{121}$  podem ser colocados juntos e/ou  $R_{122}$  e  $R_{123}$  podem ser colocados juntos para formar uma ou duas estruturas de anel, respectivamente, ou que possam ter de cinco a sete membros;

45

$R_{124}$  e  $R_{125}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, cicloalquil,

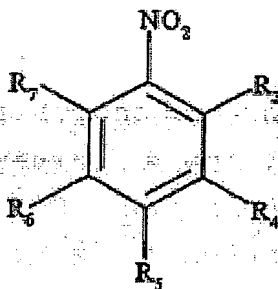
heterocíclico, alquil substituído, aril substituído,  $OR_{110}$ ,  $NR_{110}$ ,  $R_{111}$ ,  $SR_{110}$ ,  $NO_2$ ,  $NO$ ,  $CN$ ,  $COR_{112}$ , halogênio, e/ou podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de cinco a sete membros;

5  $R_{110}$  e  $R_{111}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, benzil, cíclico, heterocíclico, alquil ou aril substituído, onde os substituintes são C, O, N, S ou P, e  $COR_{102}$  ou  $R_{110}$  e  $R_{111}$  podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de  
10 cinco a sete membros;

$R_{112}$  é  $R_{102}$   $OR_{102}$  ou  $NR_{102}$   $R_{103}$  e

$R_{102}$  e  $R_{103}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, benzil, cíclico, heterocíclico, e alquil ou aril substituído, onde os  
15 substituintes são C, O, N, S ou P, ou  $R_{102}$  e  $R_{103}$  podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de cinco a sete membros.

Os compostos nitroaromáticos que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente  
20 invenção são preferivelmente da estrutura:



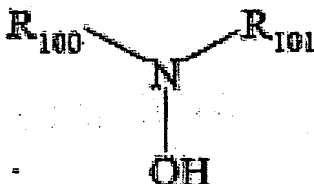
na qual

de  $R_3$  até  $R_7$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, hidroxil, alcóxi, acilóxi,  $NR_8(R_9)$ , nitro, nitroso, halogênio, e  
40 sulfonil ou quaisquer dois R's adjacentes podem formar um anel cíclico que é aril, cicloalquil, poliaril, ou heterocíclico; e

$R_8$  e  $R_9$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, e nitroso.

Preferivelmente  $R_8$  é hidrogênio e  $R_9$  é alquil.  
Preferivelmente,  $R_3$  é hidroxil,  $R_6$  é nitro, e  $R_4$  é alquil.

Os compostos de hidroxilamina que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:



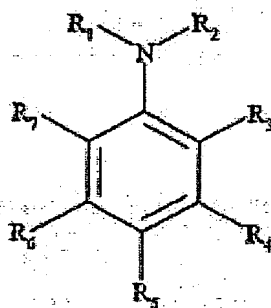
15

na qual

$R_{100}$  e  $R_{101}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, alquilideno, benzilideno, aril, benzil,  $COR_{102}$ ,  $COOR_{102}$ ,  $CONR_{102}$ ,  $R_{103}$ , cíclico, heterocíclico, hidroxialquil e alquil ou aril substituído, onde os substituintes são C, O, N, S ou P, ou  $R_{100}$  e  $R_{101}$  podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de cinco a sete membros.

Os compostos de fenilenediamina que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:

30



40

na qual

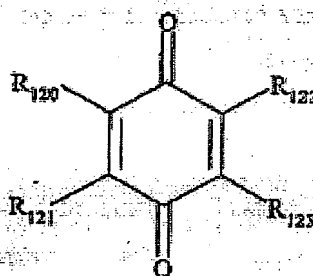
$R_1$  e  $R_2$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, hidroxil, alcóxi, nitroso, e sulfonil ou  $R_1$  e  $R_2$  podem formar um anel cíclico que é aril, cicloalquil, poliaryl, ou heterocíclico;

$R_3$  até  $R_7$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, hidroxil,

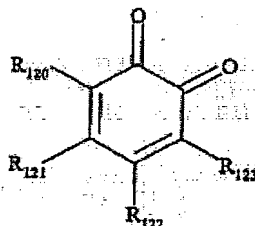
alcóxi, acilóxi,  $\text{NR}_8(\text{R}_9)$ , nitro, nitroso, halogênio, e sulfonil ou quaisquer dois R's adjacentes podem formar um anel cíclico que é aril, cicloalquil, poliaril, ou heterocíclico; desde que pelo menos um de  $\text{R}_3$  a  $\text{R}_7$  deve ser um grupo  $\text{NR}_8(\text{R}_9)$ ; e

$\text{R}_8$  e  $\text{R}_9$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, e nitroso. Preferivelmente,  $\text{R}_1$  é hidrogênio,  $\text{R}_2$  é alquil ou aril,  $\text{R}_8$  é hidrogênio, e  $\text{R}_9$  é alquil.

Os compostos de quinona que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:



ou



na qual

$\text{R}_{120}$ ,  $\text{R}_{121}$ ,  $\text{R}_{122}$ , e  $\text{R}_{123}$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, cicloalquil, sulfonil, heterocíclico, alquil substituído, aril substituído,  $\text{OR}_{110}$ ,  $\text{NR}_{110}$ ,  $\text{R}_{111}$ ,  $\text{SR}_{110}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{COR}_{112}$  e halogênio, ou  $\text{R}_{120}$  e  $\text{R}_{121}$  podem ser colocados juntos e/ou  $\text{R}_{122}$  e  $\text{R}_{123}$  podem ser colocados juntos para formar uma ou duas estruturas de anel, respectivamente, cada qual podendo ser de cinco a sete membros;

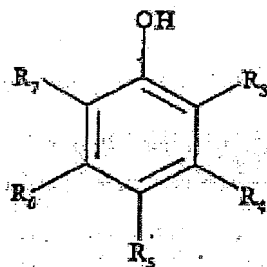
$\text{R}_{110}$  e  $\text{R}_{111}$  são selecionados independentemente do grupo

consistindo em hidrogênio, alquil, aril, benzil, cíclico, heterocíclico, alquil ou aril substituído onde os substituintes são C, O, N, S, ou P, e COR<sub>102</sub> ou R<sub>110</sub> e R<sub>111</sub> podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de cinco a sete membros;

R<sub>112</sub> é R<sub>102</sub>, OR<sub>102</sub> ou NR<sub>102</sub>, R<sub>103</sub> e

R<sub>102</sub> e R<sub>103</sub> são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, benzil, cíclico, heterocíclico, e alquil ou aril substituído onde os substituintes são C, O, N, S, ou P, ou R<sub>102</sub> e R<sub>103</sub> podem ser colocados juntos para formar uma estrutura de anel de cinco a sete membros;

Os compostos de hidroquinona que podem ser empregados em combinação com os compostos nitrosos na prática da presente invenção são preferivelmente da estrutura:



na qual

R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, hidroxil, alcóxi, acilóxi, NR<sub>8</sub>(R<sub>9</sub>), nitro, nitroso, halogênio, e sulfonil ou quaisquer dois R's adjacentes podem formar um anel cíclico que é aril, cicloalquil, poliaril, ou heterocíclico; desde que pelo menos um de R<sub>3</sub> a R<sub>7</sub> deve ser um grupo OH; e

R<sub>8</sub> e R<sub>9</sub> são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, alquil, aril, acil, e nitroso. Preferivelmente, ou R<sub>5</sub> é OH e R<sub>3</sub> e R<sub>6</sub> são alquil ou R<sub>3</sub> é OH e R<sub>5</sub> é alquil.

Nos anteriores, grupos alquil (ou alquil substituídos),

ou as porções alquil de grupos alcóxi, contêm preferivelmente de um a 15 átomos de carbono, por exemplo, metil, etil, propil, butil, pentil, hexil, heptil, octil, nonil, decil, undecil, dodecil, tridecil, tetradecil, pentadecil, e  
5 similares, e isômeros deles, por exemplo, t-butil, 2-etilexil, e similares. Prefere-se mais que os grupos alquil (ou alquil substituído) sejam de um a cinco átomos de carbono (por exemplo, metil, etil, propil, butil, pentil, e isômeros deles). Substituintes nos grupos alquil substituídos podem  
10 ser qualquer porção que não interfira com as funções dos compostos. Grupos aril são preferivelmente de seis a dez átomos de carbono, por exemplo, fenil ou naftil, que, em acréscimo, podem ser substituídos com substituintes não-interferentes, por exemplo, grupos alquil mais inferiores,  
15 halogênios, e similares.

A quantidade eficaz de composto(s) nitrosos, sozinhos ou em combinação com um composto(s) nitroxil, e/ou nitroaromático, e/ou alquide quinona, e/ou hidroquinona, e/ou hidroxilamina, e/ou fenilenediamina, é tipicamente de  
20 aproximadamente 1 até 2.000 ppm, baseado no peso do monômero etilenicamente insaturado, embora quantidades fora desta variação podem ser apropriadas dependendo das condições de uso. A quantidade está preferivelmente na variação de aproximadamente 5 até aproximadamente 1.000 ppm, baseada no  
25 peso do monômero etilenicamente insaturado.

O ar ou oxigênio usado na prática da presente invenção, a quantidade é tipicamente aproximadamente de 1 até 2.000 ppm, baseada no peso do monômero etilenicamente insaturado, embora quantidades fora desta variação possam ser apropriadas  
30 dependendo das condições de uso. A quantidade está preferivelmente na variação de aproximadamente 1 até aproximadamente 1.000 ppm, baseada no peso do monômero etilenicamente insaturado.

Modalidades preferidas da invenção presente compreendem  
35 um processo no qual uma mistura é usada que é de 1 a 99 por cento em peso de pelo menos um composto nitroso e de 99 a 1

por cento em peso de pelo menos um composto adicional. Uma mistura preferida compreende de 5 a 75 por cento em peso de pelo menos um composto nitroso e 95 a 25 por cento em peso de pelo menos um composto adicional. Uma mistura ainda mais preferida compreende de 5 a 50 por cento em peso de pelo menos um composto nitroso e 95 a 50 por cento em peso de pelo menos um composto adicional.

O monômero etilenicamente insaturado, a polimerização prematura do qual é um objetivo da presente invenção, pode ser qualquer tal monômero para o qual a polimerização não intencionada durante sua fabricação, armazenagem, e/ou distribuição é um problema. Entre aqueles monômeros que se beneficiarão da prática da presente invenção estão: estireno,  $\alpha$ -metilestireno, ácido sulfônico estireno, viniltolueno, divinilbenzenos, polivinilbenzenos, estireno alquilado, 2-vinilpiridona, acrilonitrila, metacrilonitrila, metil acrilato, etil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, butadieno, cloropreno, isopreno, e similares.

Os monômeros etilenicamente insaturados não serão necessariamente estabilizados indefinidamente pela presença da mistura inibidora, especialmente quando os monômeros são aquecidos como na destilação, mas eles podem ser considerados como estando estabilizados contanto que exista um aumento mensurável no tempo para o qual eles podem ser aquecidos antes do início da polimerização em um sistema estático e/ou a quantidade de polímero feita em temperatura constante permanece constante acima do tempo em um sistema dinâmico.

Aqueles versados na técnica entenderão que, se desejado, varredores radicais livres adicionais podem ser incluídos nas composições estabilizadas. Por exemplo, ar ou  $O_2$ , como mostrado nas Patentes US 5.545.782 e 5.545.786, pode ser adicionado, como podem os compostos de benzeno substituído com di-hetero tendo pelo menos um hidrogênio transferível, por exemplo, um derivado de quinona tal como o mono-metil-éter de hidroquinona descrito no Pedido de Patente Européia

0.765.856 Al, e outros inibidores bastante conhecidos por aqueles versados na técnica. As descrições anteriores estão incorporadas na presente invenção para referência em suas totalidades.

5 As composições empregadas na prática da presente invenção podem ser introduzidas dentro do monômero para serem protegidas por qualquer método convencional. Pode ser adicionada como uma solução concentrada em solventes adequados simplesmente a montante do ponto de aplicação  
10 desejado por qualquer meio adequado. Por exemplo, os componentes individuais podem ser injetados separadamente ou em combinação com o tanque de abastecimento do monômero antes da injeção em uma série de destilação. Os componentes individuais também podem ser injetados separadamente dentro  
15 da série de destilação com o abastecimento de entrada ou através de pontos de entrada separados, desde que haja uma distribuição eficaz dos compostos. Já que os compostos são gradualmente esgotados durante a operação de destilação, é geralmente vantajoso manter a quantidade apropriada deles no  
20 aparelho de destilação pelo reabastecimento deles durante o curso do processo de destilação. Acréscimos podem ser feitos geralmente em uma base contínua ou intermitentemente, para manter a concentração de vários componentes acima do nível mínimo necessário.

25 As vantagens e as características importantes da presente invenção serão mais aparentes pelos exemplos seguintes:

#### **EXEMPLOS**

##### Preparação da Solução Inibidora

30 T-Butilcatecol (TBC) é retirado de estireno disponível comercialmente pela destilação de  $\text{CaH}_2$ . A quantidade desejada de inibidores é adicionada ao estireno isento TBC diretamente, junto com o poliestireno inerte padrão (Mn de 2.000.000, 500 ppm % em peso), como padrão interno.

##### Procedimento para Teste Schlenk GPC sob Nitrogênio

35 Para um frasco Schlenk de 100 mL com barra de agitação

magnética e membrana divisória, foram adicionados 20 mL de solução de estireno com a quantidade desejada de inibidores. O frasco foi conectado a um tubo duplo e desgaseificado por três ciclos de congelar-bombear-descongelar para remover todo o oxigênio e permitir o aquecimento em temperatura ambiente antes de ser colocado em uma banheira de óleo preaquecida (116°C) para aquecer sob N<sub>2</sub>. Em vários intervalos de tempo, 0,2 mL de solução foi retirado por meio de uma seringa à prova de gás para análise de Cromatografia de Permeação de Gel (GPC). A reação foi tipicamente parada quando a solução tornou-se muito viscosa para pegar mostas por meio da seringa e a última mostra foi tirada diretamente do frasco após o frasco ter sido resfriado até a temperatura ambiente e aberto para o ar.

15 O procedimento acima foi realizado para fornecer os seguintes dados.

TABELA  
Aparência, Marca do Polímero(% em peso), e M

Sistema Inibidor

|  | 3 hr                              | 8 hr                               | 16 hr                             | 24 hr             | 48 hr           | 72 hr            |
|--|-----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-------------------|-----------------|------------------|
| 500 ppm  | oleoso<br>0,3%                    | oleoso<br>2,2%                     | oleoso<br>6,1%                    | oleoso<br>10,1%   | oleoso<br>22,1% | Viscoso<br>29,4% |
| 2NNP   | 5.000<br>oleoso<br>0,7%           | 26.000<br>oleoso<br>2,7%           | 35.000<br>Muito viscoso<br>23,8%  | 36.000<br>pastoso | 50,000          | 37,000           |
| DNEP   | 16,000                            | 26,000                             | 162.000<br>Muito viscoso<br>21,7% | n.a.              | n.a.            | n.a.             |
| SFR  | oleoso<br>1,6 %<br>22.600         | oleoso<br>6,3 %<br>42.000          | Muito viscoso<br>21,7 %<br>76,000 | pastoso           | n.a.            | n.a.             |
| QE   | oleoso<br>0,31 %<br>6.800         | viscoso<br>9,2 %<br>224,000        | pastoso<br>40 %<br>413,000        | n.a.              | n.a.            | n.a.             |
| XTR  | oleoso<br>1,4 %<br>172.000        | Muito viscoso<br>18,5 %<br>247,000 | n.a.                              | n.a.              | n.a.            | n.a.             |
| 2,6-diterc butil-4<br>nitrosfenol<br>(75% forma oxima) | Muito viscoso<br>7,5 %<br>140,000 | n.a.                               | n.a.                              | n.a.              | n.a.            | n.a.             |

|                          |                  |         |      |      |      |
|--------------------------|------------------|---------|------|------|------|
| viscoso                  | n.a.             | n.a.    | n.a. | n.a. | n.a. |
| 2,5-diterc butil-quinona | 4,5%             | 186,000 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Ciclohexanona oxima      | pastoso<br>11,0% | 540,000 | n.a. | n.a. | n.a. |
| BHEB                     | pastoso<br>12,2% | 550,000 | n.a. | n.a. | n.a. |
| Estireno puro            | pastoso<br>12,5% | 550,000 | n.a. | n.a. | n.a. |



As abreviações representam:

2NNP (2-nitroso-1-naftol)

DNBP (2-sec-butil-4,6-dinitrofenol)

5 QE (1,5-di-terc-butil-3-etilideno-6-metilenociclohexa-  
1,4-dieno)

SFR (4-oxo-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi)

XTR (N-(1,4-dimetilpentil)-N-(4-nitrosofenil)amina)

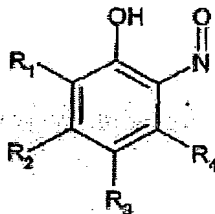
BHEB (butilatohidroxiletilbenzeno)

10 Os dados acima mostram que 2-nitroso-1-naftol é superior  
a seu para-nitrosofenol duplicado e outros inibidores na  
prevenção de formação de polímero. O polímero formado tem  
peso molecular muito baixo (pode evitar o problema da ligação  
cruzada), baixa viscosidade (fácil de ser removida) deste  
modo pode oferecer proteção por um longo período para o  
15 refervedor.

Em vista das muitas trocas e modificações que podem ser  
feitas sem se afastar dos princípios fundamentais da  
invenção, referência deve ser feita às reivindicações  
anexadas para um entendimento do escopo da proteção a ser  
20 proporcionado pela invenção.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para inibir polimerização prematura de monômeros etilenicamente insaturados, **caracterizado** pelo fato de compreender adição aos ditos monômeros de uma quantidade eficaz de pelo menos um inibidor nitroso da estrutura:



15

na qual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, COOR no qual R é hidrogênio ou alquil, alquil, e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o inibidor compreende ainda pelo menos um composto adicional selecionado do grupo consistindo em alquides quinonas, compostos de nitroxil, compostos nitroaromáticos, compostos de hidroxil amina, compostos de fenilenodiamina, compostos de quinona e compostos de hidroquinona.

3. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que pelo menos um composto adicional é um composto de nitroxil.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de executar na presença de oxigênio.

5. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de executar na presença de oxigênio.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de executar na ausência de oxigênio.

7. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de executar na ausência de oxigênio.

8. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o inibidor nitroso é 2-nitroso-naftol.

9. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o inibidor nitroso é 2-nitroso-naftol.

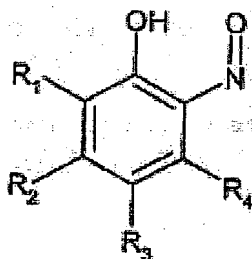
10. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que o inibidor nitroso é 1-nitroso-2-naftol.

11. Método, de acordo com a reivindicação 2, **caracterizado** pelo fato de que o inibidor nitroso é 1-nitroso-2-naftol.

12. Composição de matéria, **caracterizada** pelo fato de compreender:

A) um monômero etilenicamente insaturado e

B) uma quantidade inibidora eficaz, suficiente para evitar polimerização prematura durante a destilação ou purificação do dito monômero etilenicamente insaturado, de pelo menos um composto nitroso da estrutura:



na qual R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, COOR no qual R é hidrogênio ou alquil, alquil, e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> e R<sub>4</sub> podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 12,

**caracterizada** pelo fato de compreender ainda pelo menos um composto adicional selecionado do grupo consistindo em alquides quinonas, compostos de nitroxil, compostos nitroaromáticos, compostos de hidroxilamina, compostos de fenilenodiamina, compostos de quinona e compostos de hidroquinona.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** pelo fato de compreender ainda oxigênio.

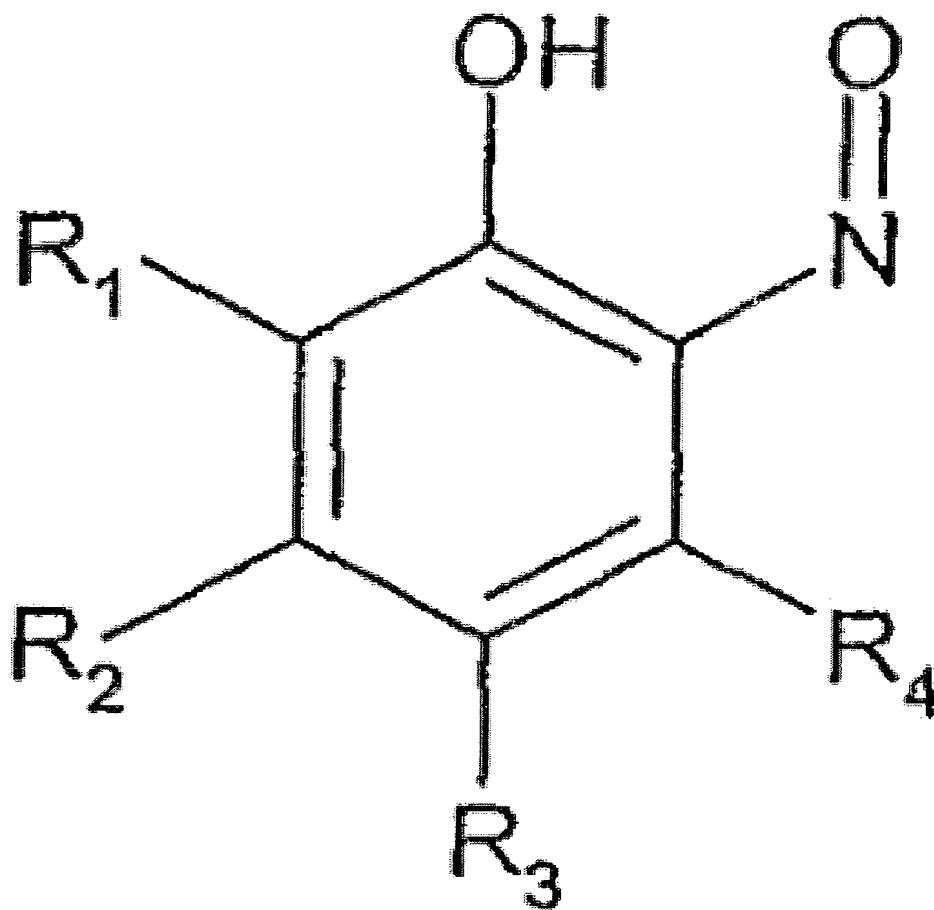
10 15. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de compreender ainda oxigênio.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** pelo fato de que o inibidor nitroso é 2-nitroso-naftol.

15 17. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o inibidor nitroso é 2-nitroso-naftol.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** pelo fato de que o inibidor nitroso é 1-nitroso-2-naftol.

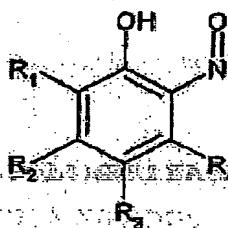
20 19. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o inibidor nitroso é 1-nitroso-2-naftol.



(I)

**MÉTODO PARA INIBIR POLIMERIZAÇÃO PREMATURA DE MONÔMEROS  
ETILENICAMENTE INSATURADOS, COMPOSIÇÃO DE MATÉRIA**

Um método é descrito na presente invenção para inibir a polimerização prematura de monômeros etilenicamente insaturados compreendendo a adição aos ditos monômeros de uma quantidade eficaz de pelo menos um inibidor nitroso da estrutura: Fórmula (I)



na qual  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  são selecionados independentemente do grupo consistindo em hidrogênio, nitro, nitroso, halogênio, COOR no qual R é hidrogênio ou alquil, alquil, e alquil substituído com heteroátomo; ou grupos adjacentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  e  $R_4$  podem ser colocados juntos para formar um anel de seis membros fundidos substituídos ou insubstituídos. Também é descrita uma composição de matéria compreendendo: A) um monômero etilenicamente insaturado e B) pelo menos um composto nitroso da estrutura descrita acima.

25

30