



(51) МПК
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007133105/04, 31.01.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 31.01.2006

(30) Конвенционный приоритет:
 04.02.2005 US 60/649,563
 31.01.2006 US 11/345,194

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2009

(45) Опубликовано: 27.06.2010 Бюл. № 18

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 07-166152 A, 27.06.1995. US 4654450 A, 31.03.1987. US 5824829 A, 20.10.1998. US 2004147797 A1, 29.07.2004. JP 2004300385 A, 28.10.2004. WO 2006051941 A1, 18.05.2006. WO 2006036274 A1, 06.04.2006. RU 2127243 C1, 10.03.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 04.09.2007

(86) Заявка РСТ:
 US 2006/003487 (31.01.2006)

(87) Публикация РСТ:
 WO 2006/083923 (10.08.2006)

Адрес для переписки:
 129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городисский и
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**КОСОВЕР Вилен (US),
 ФАБИАН Хесус Р. (US),
 ЛИППАЙ Иштван (US),
 БЕНЭЙДЖ Бриджитт (US),
 АБРУСКАТО Джеральд Дж. (US)**

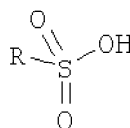
(73) Патентообладатель(и):

КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US)

(54) СРЕДСТВА УПРАВЛЕНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ СТИРОЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ С СУЛЬФОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу ингибирования преждевременной полимеризации стирольных мономеров, включающему в себя добавление к указанным мономерам сочетания из: (А) от 0,001 до 10 массовых процентов соединения сульфоновой кислоты следующей структуры:



где R представляет собой гидроксильную группу, прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую от 1 до 32 атомов углерода, или алкилфенильную, или алкилнафтильную группу, каждая из которых

имеет, по меньшей мере, одну прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую 1-32 атомов углерода; и (В) по меньшей мере, одного амина, выбранного из группы, состоящей из триэтиламина, диэтиламина, трибутиламина, пиридина, N-(1,4-диметилпентил)анилина или N-метилпирролидинона в концентрации от 0,1 до 2,0 молярных эквивалентов на молярный

эквивалент указанного соединения сульфоновой кислоты; посредством чего неуправляемая экзотермическая реакция между указанным соединением сульфоновой кислоты и указанными стирольными мономерами будет предотвращена. Также изобретение относится к композиции для ингибирования преждевременной полимеризации стирольных мономеров. 2 н. и 9 з.п. ф-лы.

RU 2 3 9 3 1 4 3 C 2

RU 2 3 9 3 1 4 3 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 7/20 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01)
C07B 63/04 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007133105/04**, **31.01.2006**

(24) Effective date for property rights:
31.01.2006

(30) Priority:
04.02.2005 US 60/649,563
31.01.2006 US 11/345,194

(43) Application published: **10.03.2009**

(45) Date of publication: **27.06.2010 Bull. 18**

(85) Commencement of national phase: **04.09.2007**

(86) PCT application:
US 2006/003487 (31.01.2006)

(87) PCT publication:
WO 2006/083923 (10.08.2006)

Mail address:
129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj

(72) Inventor(s):
KOSOVER Vilen (US),
FABIAN Khesus R. (US),
LIPPAJ Ishtvan (US),
BENEhJDZh Bridzhitt (US),
ABRUSKATO Dzheral'd Dzh. (US)

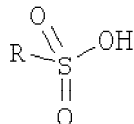
(73) Proprietor(s):
KEMTURA KORPOREJShN (US)

(54) MECHANISM FOR CONTROLLING EXOTHERMIC REACTION OF STYRENE MONOMERS WITH SULFONIC ACIDS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of inhibiting premature polymerisation of styrene monomers involving addition of the following combinations to the said monomers: (A) 0.001 to 10 wt % of a sulfonic acid compound having the following structure:



hydroxyl group, a straight or branched alkyl group having 1 to 32 carbon atoms or an alkylphenyl or alkylnaphthyl group, each having at least one

straight or branched alkyl group having 1-32 carbon atoms; and (B) at least one amine selected from a group consisting of triethylamine, diethylamine, tributylamine, pyridine, N-(1,4-dimethylpentyl)aniline or N-methylpyrrolidinone in concentration of 0.1 to 2.0 molar equivalents per molar equivalent of the said sulfonic acid compound. The invention also relates to a composition for inhibiting premature polymerisation of styrene monomers.

EFFECT: design of a method through which uncontrolled exothermic reaction between the said sulfonic acid compound and the said styrene monomers can be prevented.

11 cl, 11 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение направлено на усовершенствование способа ингибирования полимеризации стирольных мономеров, где ингибитор содержит сульфоновую кислоту.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Многие этиленненасыщенные мономеры нежелательным образом полимеризуются на различных стадиях их производства, обработки, манипулирования, хранения и применения. Полимеризация, как, например, термическая полимеризация, во время их очистки приводит к потере мономера, т.е. более низкому выходу и увеличению вязкости любых смол, которые могут быть получены. Обработка смол более высокой вязкости и манипуляции с ними требуют затем более высокой температуры и трудозатрат (энергозатрат) для удаления остаточного мономера.

Полимеризация может также приводить к загрязнению оборудования и потерям производительности вследствие осаждения полимера в или на используемом оборудовании. Эти отложения должны время от времени удаляться, что приводит к дополнительным потерям при получении мономера.

Было предложено и использовано большое количество соединений для ингибирования неуправляемой и нежелательной полимеризации этиленненасыщенных мономеров. Однако многие из этих соединений не оказались полностью удовлетворительными.

Патент США №2867672 раскрывает, что полимеризация неингибированного стирола, конденсирующегося в жидкой форме на поверхностях, содержащих паровое пространство выше уровня жидкости основного количества стирола в емкости, может быть минимизирована посредством распыления ингибитора полимеризации стирола на поверхности, ограничивающие паровое пространство.

Патент США №4086147 раскрывает способ перегонки легкополимеризуемых винилароматических соединений, включающий в себя подвергание винилароматического соединения воздействию повышенных температур в системе перегонки в присутствии ингибитора полимеризации, содержащего м-нитро-п-крезол.

Патент США №4468343 раскрывает соединение и способ использования соединения для предотвращения полимеризации винилароматических соединений, таких как стирол, во время нагрева. Композиция включает эффективные количества 2,6-динитро-п-крезола и либо фенилендиамина, либо 4-трет-бутилкateхина соответственно, для действия в качестве системы со-ингибиторов полимеризации в присутствии кислорода.

Патент США №5254760 раскрывает ингибирование полимеризации винилароматического соединения, такого как стирол, в процессе перегонки или очистки за счет присутствия, по меньшей мере, одного устойчивого нитроксильного соединения с, по меньшей мере, одним ароматическим нитросоединением.

Патент США №5290888 раскрывает способ стабилизации этиленненасыщенного мономера или олигомера от преждевременной полимеризации, посредством которого стабилизирующее количество N-гидроксизамещенного затрудненного амина добавляют к указанному полимеризуемому мономеру или олигомеру.

Этиленненасыщенный мономер или олигомер охватывает винильные мономеры или олигомеры, несущие, по меньшей мере, один полимеризуемый фрагмент.

Утверждается, что N-гидроксизамещенный затрудненный амин ингибирует преждевременную полимеризацию в жидкой и/или паровой фазе.

Патент США №5446220 раскрывает способы ингибирования полимеризации винилароматических мономеров в свободных от кислорода системах обработки. Эти

способы включают в себя добавление сочетания из динитрофенольного соединения, соединения гидроксилamina и соединения фенилендиамина в количестве от 1 до приблизительно 10000 частей на миллион частей мономера. Предпочтительно используют 2-втор-бутил-4,6-динитрофенол или 4,6-динитро-о-крезол в сочетании с бис-(гидроксипропил)гидроксиламином и N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамином.

Патент США №5932735 раскрывает, что выбранные производные 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина являются эффективными в качестве ингибиторов для предотвращения преждевременной полимеризации акриловых и метакриловых кислот, их сложных эфиров, их амидов, винилацетата и акрилонитрила в присутствии воды.

Патент США №6143205 раскрывает смесь для ингибирования преждевременной полимеризации мономеров, которая содержит (А) винилсодержащие мономеры и (В) эффективное количество смеси (i) от 0,05 до 4,5 мас.%, в расчете на общую массу смеси (В), по меньшей мере, одного N-оксильного соединения вторичного амина, которое не имеет атомов водорода на альфа-углеродных атомах и (ii) от 99,95 до 95,5 мас.%, в расчете на общую смесь (В), по меньшей мере, одного нитросоединения.

Опубликованная заявка США №2004/0147797 раскрывает способ ингибирования полимеризации ароматического винильного соединения, который обеспечивает эффективное ингибирование полимеризации ароматического винильного соединения не только на начальной стадии, но также в течение длительного срока на стадии получения, очистки, хранения или транспортировки ароматического винильного соединения и который, как утверждается, является превосходным при манипулировании. Способ включает в себя добавление 2-нитрофенольного соединения в сочетании с соединением сульфоновой кислоты к ароматическому винильному мономеру во время стадии получения, очистки, хранения или транспортировки ароматического винильного соединения.

Патент США №4654450 А на имя Miller et al., патент США № 5824829 А на имя Maeda et al., патентная заявка США № 20040147797 и База данных WPI Section Ch, Week 200479 Derwent Publications Ltd., London, GB; Класс А41, AN 2004-799428 & JP 2004 300385 А раскрывают ингибиторы для подавления полимеризации различных соединений.

Вышеперечисленные документы включены в настоящее описание в качестве ссылки во всей их полноте.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Как отмечено выше, в данной области техники известно ингибирование полимеризации стирольного мономера посредством добавления к нему сульфоновой кислоты в сочетании с 2-нитрофенолом. Однако известно, что стирольный мономер взаимодействует с сульфоновыми кислотами, например соединением бензолсульфоновой кислоты, что приводит к катионно-инициируемой полимеризации, сопровождаемой значительным увеличением температуры. Данная экзотермическая реакция имеет место даже при очень низких концентрациях сульфоновой кислоты (ниже одного массового процента сульфоновой кислоты, в расчете от массы стирола). Реакция происходит при температурах от приблизительно 25 до 130°C, и конечный продукт представляет собой коричневую вязкую жидкость. В настоящее время было обнаружено, что за счет добавления амина данная катионно-инициируемая полимеризация и последующая неуправляемая экзотермическая реакция не будут иметь места.

Таким образом, настоящее изобретение направлено на способ ингибирования

преждевременной полимеризации стирольных мономеров, включающий в себя добавление к указанным мономерам сочетания из:

5 (А) по меньшей мере, одного ингибитора, который представляет собой соединение сульфоновой кислоты в концентрации, достаточной, чтобы инициировать катионную полимеризацию указанных стирольных мономеров и вызывать в результате увеличение температуры; и

(В) по меньшей мере, одного амина в концентрации, достаточной для снижения указанной катионной полимеризации и указанного увеличения температуры;

10 посредством чего неуправляемая экзотермическая реакция между указанным соединением сульфоновой кислоты и указанными стирольными мономерами будет предотвращена.

В еще одном аспекте настоящее изобретение направлено на композицию, содержащую:

15 (А) стирольный мономер;

(В) по меньшей мере, один ингибитор, который представляет собой соединение сульфоновой кислоты в концентрации, достаточной, чтобы инициировать катионную полимеризацию стирольного мономера в любом месте процесса производства или очистки и вызывать в результате увеличение температуры; и

20 (С) по меньшей мере, один амин в концентрации, достаточной для снижения указанной катионной полимеризации и указанного увеличения температуры.

В предпочтительном варианте осуществления ингибитор содержит одно или несколько ингибирующих соединений в дополнение к соединению сульфоновой кислоты.

ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ

Как утверждается выше, настоящее изобретение направлено на способ ингибирования преждевременной полимеризации стирольных мономеров, включающий в себя добавление к указанным мономерам сочетания из:

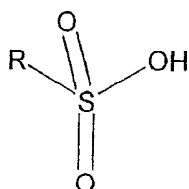
30 (А) по меньшей мере, одного ингибитора, который представляет собой соединение сульфоновой кислоты в концентрации, достаточной, чтобы инициировать катионную полимеризацию указанных стирольных мономеров в любом месте процесса производства или очистки и вызвать в результате увеличение температуры; и

35 (В) по меньшей мере, одного амина в концентрации, достаточной для снижения указанной катионной полимеризации и указанного увеличения температуры;

40 посредством чего неуправляемая экзотермическая реакция между указанным соединением сульфоновой кислоты и указанными стирольными мономерами будет предотвращена.

Также, как отмечено выше, могут, если желательно, присутствовать дополнительные ингибиторы, такие как нитрофенолы, нитроксильные соединения, нитрозоанилины и т.п.

45 Соединения сульфоновой кислоты, которые могут использоваться в практике настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, соединения, описанные в опубликованной патентной заявке США № 2004/0147797, т.е. соединения структуры:



5

где R представляет собой гидроксильную группу, прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую от 1 до 32 атомов углерода, алкилфенильную или алкилнафтильную группу, каждая из которых имеет, по меньшей мере, одну прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую 1-32 атомов углерода, например серную кислоту, толуолсульфоновую кислоту, ксилолсульфоновую кислоту, кумолсульфоновую кислоту, додецилбензолсульфоновую кислоту, пентадецилбензолсульфоновую кислоту, динонилнафталинсульфоновую кислоту и т.п.

Предпочтительно, R представляет собой алкилфенильную группу, имеющую, по меньшей мере, одну прямоцепную или разветвленную алкильную группу, из 1 до 18 атомов углерода, включающую, но не ограничиваясь ими, метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил, октадецил, олеил, нонадецил, эйкозил, генэйкозил, докозил, трикозил, тетракозил, пентакозил, триаконтил, изомеры вышеперечисленных и т.п.; или циклические алкильные группы, такие как циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил и циклододецил.

В практике настоящего изобретения ингибиторы из соединений сульфоновой кислоты присутствуют в концентрации, достаточной, чтобы инициировать катионную полимеризацию указанных стирольных мономеров в любом месте процесса производства или очистки и вызывать в результате увеличение температуры. В предпочтительном варианте осуществления ингибиторы из соединений сульфоновой кислоты присутствуют в мономере в концентрации в интервале от приблизительно 0,001 до приблизительно 10 массовых процентов, более предпочтительно от приблизительно 0,5 до приблизительно 3 массовых процентов.

Еще одним признаком способа настоящего изобретения является присутствие, по меньшей мере, одного амина в концентрации, достаточной для снижения катионной полимеризации стирольных мономеров и увеличения в результате температуры со ссылкой на вышеприведенное. В предпочтительном варианте осуществления амин будет присутствовать в количестве, находящемся в интервале от приблизительно 0,1 до приблизительно 2,0 молярных эквивалентов на молярный эквивалент соединения сульфоновой кислоты, более предпочтительно от приблизительно 0,5 до приблизительно 1,0 молярных эквивалентов на молярный эквивалент соединения сульфоновой кислоты.

Такие амины могут быть первичными, вторичными или третичными и могут представлять собой алкил, арил, алкарил или аралкил. Более, чем один фрагмент амина может присутствовать в данном соединении амина. Такие амины включают, но не ограничиваясь ими, триэтиламин, диэтиламин, трибутиламин, пиридин, 2,6-диметил-4-аминопиридин, 2,6-лутидин, N-(1,4-диметилпентил)анилин, N-метилпирролидинон (NMP), α -нафтиламин, тиодиамины, п-фенилендиамин, о-фенилендиамин, 2,4-диаминодифениламин, циклогексилнафтиламин, полибутиламины, метиланилин, дифенил-п-фенилендиамин, фенил- β -нафтиламин, изопропоксидифениламин, альдол- α -нафтиламин, симметричный ди- β -нафтил-п-фенилендиамин, триметилдигидрохинолин, дитолиламины, фенил- α -нафтиламин,

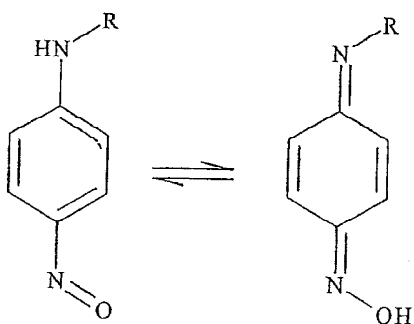
фенил-β-нафтиламин, диаминофенол, 4-циклогексиламинофенол, п-аминофенол, о-аминофенол, 5-амино-2-гидрокситолуол и т.п. Предпочтительными аминами для использования в практике настоящего изобретения являются триэтиламин, диэтиламин, трибутиламин, пиридин, N-(1,4-диметилпентил)анилин и N-метилпирролидинон.

Там, где нитрофенолы также используются в практике настоящего изобретения, они могут включать, не ограничиваясь ими, 2,6-динитро-4-метилфенол, 2-нитро-4-метилфенол, 2,4-динитро-1-нафтол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту), 2,4-динитро-6-метилфенол, 2,4-динитрофенол, 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол, 2,6-динитро-4-втор-бутилфенол, 4-циано-2-нитрофенол, 3-йодо-4-циано-5-нитрофенол, м-нитро-п-крезол, 2,6-динитро-п-крезол и т.п. Предпочтительным является 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол.

Там, где ингибирующая система настоящего изобретения содержит дополнительный ингибитор, который представляет собой нитрозоанилин, он может представлять собой N-нитрозоанилин, такой как п-нитрозодиметиланилин или С-нитрозоанилин. Предпочтительно, соединение нитрозоанилина представляет собой С-нитрозоанилин.

Соединения С-нитрозоанилина могут быть получены С-нитрозированием соответствующих анилинов любым типовым образом, применяемым для С-нитрозирования ароматических аминов. Например, реакцией амина с холодной азотной кислотой получают N-нитрозосоединение, которое перегруппируется в пара-нитрозоанилин под влиянием избытка хлористо-водородной кислоты. В некоторых случаях более удобным является воздействовать на нитрозирование и перегруппировку в одну стадию посредством проведения реакции в метанольном растворе в присутствии избытка хлорида водорода в безводных условиях. Эта методика описана в патенте США № 2046356.

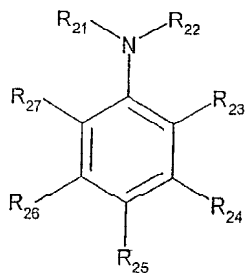
Специалисты в данной области осведомлены, что подразумевается, что для производных нитрозоанилина имеет место таутомеризация в иминоксимные производные хинона, т.е.



См., например, Sidgwick, N.V., *The Organic Chemistry of Nitrogen*, Third Edition, Clarendon Press, Oxford, 1966. Таким образом, могут присутствовать обе формы, особенно в растворе при повышенных температурах, и можно ожидать, что они вносят вклад в ингибирующую активность этих соединений.

Нитрозоанилины, которые могут использоваться в практике настоящего изобретения, предпочтительно имеют структуру:

5



10

где R_{21} и R_{22} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфоила или R_{21} и R_{22} могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл;

15

R_{23} - R_{27} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, $NR_{28}(R_{29})$, нитро, нитрозо, галогена и сульфоила или любые два смежные R могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл, при условии, что, по меньшей мере, один из R_{23} - R_{27} должен представлять собой нитрозо группу; и

20

R_{28} и R_{29} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо. Предпочтительно, R_{28} представляет собой водород и R_{29} представляет собой алкил.

25

Стирольный мономер, преждевременная полимеризация и полимерный рост которого связаны с целью настоящего изобретения, может представлять собой любой такой мономер, для которого являются проблемой непредусмотренная полимеризация и/или полимерный рост в процессе его производства, хранения и/или распределения. В ряду таких мономеров, которые будут являться благоприятными, исходя из практики настоящего изобретения, будут находиться: стирол, α -метилстирол, стиролсульфоновая кислота, винилтолуол, дивинилбензолы, поливинилбензолы, алкилированный стирол, 2-винилпиридин и т.п.

30

Специалисты в данной области поймут, что, по желанию, поглотители свободных радикалов могут также быть включены в практику настоящего изобретения.

35

Например, могут быть добавлены воздух или O_2 , как раскрыто в патентах США №№ 5545782 и 5545786, а также ароматические нитросоединения, раскрытые в патенте США № 5254760, дигетерозамещенные бензольные соединения, имеющие, по меньшей мере, один переносимый водород, например, производное хинона, такое как монометилловый эфир гидрохинона, раскрытый в Европейской патентной заявке 0765856 A1, соединения железа, раскрытые в WO 98/25872 и другие ингибиторы, например, фенольные смолы и некоторые неорганические соли, хорошо известные специалистам в данной области.

40

Ингибитор(ы) полимеризации и амин(ы) могут быть введены в мономер, будучи защищенными любым общепринятым способом. Они могут, например, быть добавлены в виде концентрированного раствора в подходящих растворителях несколько выше по потоку от места желаемого применения посредством любых подходящих средств. Дополнительно, индивидуальные ингибирующие компоненты могут инжектироваться отдельно в ректификационную колонну наряду с поступающим сырьем и/или через отдельные и множественные места ввода при условии, что существует эффективное распределение ингибирующей композиции.

50

Поскольку ингибиторы постепенно исчерпываются во время операции перегонки, в

целом, является благоприятным поддерживать их соответствующее количество в перегонном аппарате посредством их добавления в ходе протекания процесса перегонки. Добавление ингибиторов может быть проведено либо в общем случае на непрерывной основе, либо периодически для поддержания концентрации ингибитора выше минимального требуемого уровня.

Преимущества и существенные признаки настоящего изобретения будут более очевидными из следующих примеров.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

В круглодонную колбу объемом 250 мл, оборудованную обратным холодильником и термометром, помещают один грамм кипелок, 95 граммов стирольного мономера и 5 граммов додецилбензолсульфоновой кислоты. Реакционную смесь далее нагревают погружением в масляную баню при 135°C и температуру тщательно регистрируют. Как только температура реакционной смеси достигнет 80-90°C, источник нагрева (масляную баню) удаляют и температура поднимается до 200°C за приблизительно одну минуту. Полученной темной вязкой смеси дают затем охладиться при комнатной температуре.

Пример 2

В круглодонную колбу объемом 250 мл, оборудованную обратным холодильником и термометром, помещают один грамм кипелок, 130 граммов стирольного мономера и 7,5 граммов додецилбензолсульфоновой кислоты и 2,5 грамма NMP. Реакционную смесь далее нагревают погружением в масляную баню при 135°C и температуру тщательно регистрируют. Температура повышается до 120°C и остается такой в течение 5 минут без дальнейшего увеличения.

Примеры 3-5

Предотвращение экзотермической реакции также тестируют, используя амины, различные по структуре. В этих экспериментах два грамма образца погружают в масляную баню при комнатной температуре и нагревают до 135°C. Образцы содержат 3,5% додецилбензолсульфоновой кислоты (DDBSA), 1% 2,4-динитро-6-втор-бутилфенола (DNBP) и амин при молярном эквивалентном соотношении DDBSA:амин в стирольном мономере, равном 1:1. Обнаружено, что триэтиламин, пиридин и N-(1,4-диметилпентил)анилин защищают от экзотермической реакции, поскольку в их присутствии не наблюдают никакого увеличения температуры.

Примеры 6-8

В дополнение к выяснению эффекта аминов по предотвращению экзотермической реакции, цель следующих экспериментов состояла в оценке минимального уровня додецилбензолсульфоновой кислоты, при котором она становится реакционноспособной экзотермически со стирольным мономером.

Получают три образца, содержащие 3,5, 1,5 и 0,5% додецилбензолсульфоновой кислоты в стирольном мономере и образцы исследуют, применяя Дифференциальную Сканирующую Калориметрию (ДСК). Образцы также содержат 1% DNBP. Получены следующие результаты:

3,5% DDBSA в стирольном мономере (СМ), экзотермическая реакция начинается при 88°C;

1,5% DDBSA в СМ, экзотермическая реакция начинается при 99°C;

0,5% DDBSA в СМ, мягкая экзотермическая реакция начинается при 104°C.

Следовательно, экзотермическая реакция, измеряемая этими лабораторными тест-способами, происходит, когда количество DDBSA составляет приблизительно 0,5%

или выше.

Важно отметить, что при производстве стирольного мономера уровни ингибиторов могут достигать 0,5% или выше и что иметь такой уровень без защиты аминами может быть опасным. Кроме того, в производственном процессе получение стирола величина
5 повышения температуры может быть выше, поскольку в отличие от вышеописанных лабораторных тестов, генерируемое тепло не может рассеиваться вследствие большого объема веществ.

Примеры 9-11

Следующий ряд экспериментов был запланирован для оценки количества амина, необходимого для предотвращения экзотермической реакции сульфоновой кислоты и стирола. Получают три образца, содержащие 3,5% додецилбензолсульфоновой
10 кислоты, 1% DNBP и указанные молярные эквиваленты NMP. Экзотермические характеристики образцов исследуют, используя ДСК, получая следующие результаты:

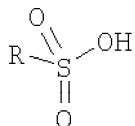
0,1 молярного эквивалента NMP, экзотермическая реакция начинается при 92°C;
0,25 молярных эквивалентов NMP, экзотермическая реакция начинается при 95°C;
0,5 молярных эквивалентов NMP, не наблюдают экзотермической реакции.

Следовательно, в случае NMP при этих условиях требуемое минимальное
20 количество амина для защиты против экзотермической реакции находится между 0,25 и 0,5 молярных эквивалентов на молярный эквивалент додецилбензолсульфоновой кислоты.

Ввиду многих изменений и модификаций, которые могут быть проделаны без отступлений от основных принципов изобретения, должна быть сделана ссылка на
25 прилагаемую формулу изобретения для понимания объема защиты, предоставляемого изобретением.

Формула изобретения

1. Способ ингибирования преждевременной полимеризации стирольных
30 мономеров, включающий в себя добавление к указанным мономерам сочетания из:
(А) от 0,001 до 10 мас.% соединения сульфоновой кислоты следующей структуры:



где R представляет собой гидроксильную группу, прямоцепную или разветвленную
35 алкильную группу, имеющую от 1 до 32 атомов углерода или алкилфенильную или алкилнафтильную группу, каждая из которых имеет, по меньшей мере, одну
40 прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую 1-32 атомов углерода;
и

(В) по меньшей мере, одного амина, выбранного из группы, состоящей из
45 триэтиламина, диэтиламина, трибутиламина, пиридина, N-(1,4-диметилпентил)анилина или N-метилпирролидинона в концентрации от 0,1 до 2,0 молярных эквивалентов на молярный эквивалент указанного соединения сульфоновой кислоты;

посредством чего неуправляемая экзотермическая реакция между указанным
соединением сульфоновой кислоты и указанными стирольными мономерами будет
предотвращена.

2. Способ по п.1, где R представляет собой алкилфенильную группу, имеющую, по
50 меньшей мере, одну прямоцепную или разветвленную алкильную группу из 1 до 18 атомов углерода.

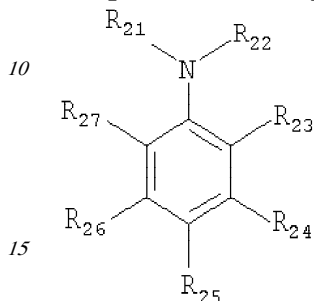
3. Способ по п.1, в котором дополнительно используется, по меньшей мере, один

второй ингибитор в дополнение к указанному соединению сульфоновой кислоты.

4. Способ по п.3, где указанный второй ингибитор выбирают из группы, состоящей из нитрофенола, нитроксильного соединения и нитрозоанилина.

5. Способ по п.4, где указанный второй ингибитор представляет собой 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол.

6. Способ по п.4, где указанный второй ингибитор представляет собой нитрозоанилин структуры



где R_{21} и R_{22} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфоила, или R_{21} и R_{22} могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл;

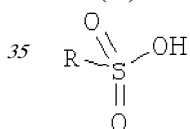
R_{23} - R_{27} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, $NR_{28}(R_{29})$, нитро, нитрозо, галогена и сульфоила, или любые два смежные R могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл, при условии, что, по меньшей мере один из R_{23} - R_{27} должен представлять собой нитрозогруппу; и

R_{28} и R_{29} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо.

7. Композиция для ингибирования преждевременной полимеризации стирольных мономеров, содержащая:

(А) стирольный мономер;

(В) от 0,001 до 10 мас.% соединения сульфоновой кислоты следующей структуры:



где R представляет собой гидроксильную группу, прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую от 1 до 32 атомов углерода или алкилфенильную или алкилнафтальную группу, каждая из которых имеет, по меньшей мере, одну прямоцепную или разветвленную алкильную группу, имеющую 1-32 атомов углерода; и

(С) по меньшей мере, один амин, выбранный из группы, состоящей из триэтиламина, диэтиламина, трибутиламина, пиридина, N-(1,4-диметилпентил)анилина и N-метилпирролидинона в концентрации от 0,1 до 2,0 молярных эквивалентов на молярный эквивалент указанного соединения сульфоновой кислоты.

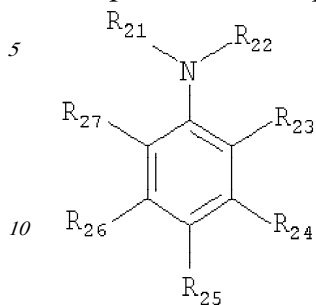
8. Композиция по п.7, дополнительно включающая в себя, по меньшей мере, один второй ингибитор в дополнение к указанному соединению сульфоновой кислоты.

9. Композиция по п.8, где указанный второй ингибитор выбирают из группы, состоящей из нитрофенола, нитроксильного соединения и нитрозоанилина.

10. Композиция по п.8, где указанный второй ингибитор представляет собой 2,4-

динитро-6-втор-бутилфенол.

11. Композиция по п.8, где указанный второй ингибитор представляет собой нитрозоанилин структуры



где R_{21} и R_{22} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфонила, или R_{21} и R_{22} могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл;

15

R_{23} - R_{27} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, $NR_{28}(R_{29})$, нитро, нитрозо галогена и сульфонила, или любые два смежные R могут образовывать циклическое кольцо, которое представляет собой арил, циклоалкил, полиарил или гетероцикл, при условии, что, по меньшей мере один из R_{23} - R_{27} должен представлять собой нитрозогруппу; и

20

R_{28} и R_{29} независимо выбирают из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо.

25

30

35

40

45

50