



(51) МПК
C07C 7/20 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)
C09K 15/04 (2006.01)

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

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007125138/04, 26.08.2005

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.08.2005

(30) Конвенционный приоритет:
03.12.2004 US 60/632,528
28.06.2005 US 11/170,304

(43) Дата публикации заявки: 10.01.2009

(45) Опубликовано: 10.06.2010 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: JP 2004300307 A, 28.10.2004. US 2004/0104146 A1, 03.06.2004. WO 02/33026 A1, 25.04.2002. EP 0532240 A2, 17.03.1993. RU 2116285 C1, 27.07.1998. RU 2198157 C2, 10.02.2003. US 4468343 A, 28.08.1984.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу: 03.07.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2005/030673 (26.08.2005)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/062563 (15.06.2006)

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

(72) Автор(ы):

**КОСОВЕР Вилен (US),
 ФЭБЬЯН Джизус Р. (US),
 ЛИППАИ Иштван (US),
 БИНЕЙДЖ Бриджит (US),
 АБРУСКАТО Джеральд Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

КЕМТУРА КОРПОРЕЙШН (US)

(54) АРОМАТИЧЕСКИЕ СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, АМИНЫ И НИТРОФЕНОЛЫ В КОМБИНАЦИИ С СОЕДИНЕНИЯМИ, СОДЕРЖАЩИМИ НИТРОКСИЛЬНЫЙ РАДИКАЛ, ИЛИ С С-НИТРОЗАНИЛИНАМИ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу ингибирования и замедления преждевременной полимеризации и роста полимеров виниловых ароматических мономеров, а также к композиции для ингибирования и к композиции для получения полимера на основе винилового мономера, содержащей ингибирующую и замедляющую

полимеризацию композицию. Заявленный способ заключается в добавлении к мономерам эффективного количества ингибирующей и замедляющей преждевременную полимеризацию композиции. Ингибирующая композиция содержит смесь, ч/млн: 1-500 - по меньшей мере, одной ароматической сульфоновой кислоты, 1-200 - по меньшей мере одного циклического третичного амина, 1-500 -

по меньшей мере одного нитрофенола и 1-200 - по меньшей мере одного нитрозоанилина. Количество ингибирующей композиции, вводимое в композицию для получения полимера на основе винилового мономера, составляет от 1 до 1000 ч/млн. Заявленная ингибирующая композиция представляет собой

высоэффективную и недорогую смесь, обладающую превосходными характеристиками ингибирования и замедления полимеризации, и обеспечивает эффективное снижение образования полимера после прекращения подачи мономеров. 3 н. и 17 з.п.

R U 2 3 9 1 3 2 8 C 2

R U 2 3 9 1 3 2 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.
C07C 7/20 (2006.01)
C08F 2/42 (2006.01)
C08F 2/40 (2006.01)
C09K 15/04 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2007125138/04, 26.08.2005**

(24) Effective date for property rights:
26.08.2005

(30) Priority:
03.12.2004 US 60/632,528
28.06.2005 US 11/170,304

(43) Application published: **10.01.2009**

(45) Date of publication: **10.06.2010 Bull. 16**

(85) Commencement of national phase: **03.07.2007**

(86) PCT application:
US 2005/030673 (26.08.2005)

(87) PCT publication:
WO 2006/062563 (15.06.2006)

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

(72) Inventor(s):

KOSOVER Vilen (US),
FEhB'JaN Dzhizus R. (US),
LIPPAI Ishtvan (US),
BINEJDZh Bridzhit (US),
ABRUSKATO Dzheral'd Dzh. (US)

(73) Proprietor(s):

KEMTURA KORPOREJShN (US)

(54) AROMATIC SULFONIC ACIDS, AMINES AND NITROPHENOLS IN COMBINATION WITH COMPOUNDS CONTAINING NITROXYL RADICAL, OR WITH C-NITROSOANILINES AS POLYMERISATION INHIBITORS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of inhibiting and slowing down premature polymerisation and growth of polymers of vinyl aromatic monomers, as well as to inhibiting compositions and to compositions for obtaining a polymer based on a vinyl monomer containing a composition which inhibits or slows down polymerisation. The disclosed method involves addition of an effective amount of a composition which inhibits or slows down premature polymerisation to monomers. The inhibiting composition contains the following, in parts per

million: 1-500 - at least one aromatic sulfonic acid, 1-200 - at least one cyclic tertiary amine, 1-500 - at least one nitrophenol and 1-200 - at least one nitrosoaniline. The amount of inhibiting composition added to the composition for obtaining a vinyl monomer based polymer ranges from 1 to 1000 parts per million.

EFFECT: inhibiting composition is a highly efficient and cheap mixture with excellent properties for inhibiting and slowing down polymerisation, and provides effective reduction of formation of the polymer after cutting supply of monomers.

20 cl, 3 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к ингибированию и замедлению полимеризации винильных ароматических мономеров путем прибавления к ним для этой цели комбинаций ароматических сульфоновых кислот, аминов и нитрофенолов с соединениями, содержащими нитроксильные радикалы, или С-нитрозоанилинами.

Уровень техники

Многие мономеры с этиленовой ненасыщенностью претерпевают нежелательную полимеризацию на различных стадиях их производства, переработки, обработки, хранения и применения. Полимеризация, например термическая полимеризация, во время очистки мономеров приводит к его потерям, т.е. к более низкому выходу, и к увеличению вязкости любых смол, которые могут быть получены. Для переработки и обработки смол с более высокой вязкостью затем требуются более высокие температуры и работа (затраты энергии) по удалению остаточного мономера.

Полимеризация может также приводить к загрязнению оборудования, особенно в случае производства акриловых мономеров. Такая полимеризация вызывает потери эффективности производства из-за отложения полимера в используемом оборудовании или на нем. Такие отложения необходимо время от времени удалять, что приводит к дополнительным потерям при производстве мономера.

Для ингибирования неконтролируемой и нежелательной полимеризации мономеров с этиленовой ненасыщенностью предлагается и применяется широкий выбор соединений. Однако многие из таких соединений не вполне удовлетворительны.

В патенте США 2867672 сообщается, что полимеризация неингибированного стирола, который конденсируется в виде жидкости на поверхностях, содержащих паровоздушное пространство, выше уровня жидкости основной массы стирола в емкости, ее можно свести к минимуму путем распыления ингибитора полимеризации стирола на поверхностях, вмещающих паровоздушное пространство.

В патенте США 4086147 раскрывается способ дистилляции легкополимеризующихся винильных ароматических соединений, включающий действие высоких температур на винильные ароматические соединения в системе дистилляции в присутствии ингибитора полимеризации, содержащего м-нитро-п-крезол.

Патент США 4468343 описывает соединение и способ применения соединения для предотвращения полимеризации винильных ароматических соединений, таких как стирол, во время нагревания. Композиция включает эффективные количества 2,6-динитро-п-крезола и/или фенилендиамин или 4-трет-бутилкатехол соответственно, для того чтобы действовать как система соингибиторов полимеризации в присутствии кислорода.

В патенте США 4670131 описано регулирование загрязнения оборудования, используемого для переработки потоков поступающих органических веществ, содержащих олефиновые соединения, путем проведения переработки в присутствии стабильного свободного радикала, такого как нитроксид, в количестве от около 20 миллиардных долей до менее 10 миллиардных долей.

В патенте США 5254760 описано ингибирование полимеризации винильных ароматических соединений, таких как стирол, во время дистилляции или очистки в результате присутствия по меньшей мере одного стабильного соединения нитроксила вместе с по меньшей мере одним ароматическим нитросоединением.

Патент США 5290888 раскрывает способ стабилизации мономера или олигомера с этиленовой ненасыщенностью от преждевременной полимеризации путем

прибавления стабилизирующего количества N-гидроксизамещенного пространственно затрудненного амина к указанным полимеризующимся мономеру или олигомеру. Термин мономер или олигомер с этиленовой ненасыщенностью включает в себя винильные мономеры, содержащие по меньшей мере один полимеризующийся остаток. Как сообщают, N-гидроксизамещенный пространственно затрудненный амин ингибирует преждевременную полимеризацию в жидкой и/или паровой фазе.

Патент США 5446220 раскрывает способы ингибирования полимеризации винильных ароматических мономеров в бескислородных системах для переработки.

Указанные способы включают добавление от 1 до около 10000 частей комбинации производного динитрофенола, производного гидроксилamina и производного фенилендиамина на миллион частей мономера. Предпочтительно используют 1-втор-бутил-4,6-динитрофенол или 4,6-динитро-о-крезол в комбинации с бис-(гидроксипропил)гидроксилaminом и N,N'-ди-втор-бутил-п-фенилендиамином.

В патенте США 5545786 сообщается, что нитроксильные ингибиторы в сочетании с кислородом уменьшают преждевременную полимеризацию винильных ароматических мономеров во время процессов изготовления таких мономеров. Сообщается также, что даже небольшие количества воздуха, используемого в комбинации с нитроксильными ингибиторами, приводят в результате к очень длительным временам ингибирования указанных мономеров.

В патенте США 5932735 сообщается, что некоторые производные 1-оксил-2,2,6,6-тетраметил-4-гидроксипиперидина эффективны в качестве ингибиторов, предотвращающих преждевременную полимеризацию 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 всю смесь (В) по меньшей мере одного N-оксильного производного вторичного амина, которое не содержит атомов водорода на α -атомах углерода и (ii) от 99,95 до 95,5% (мас.) в расчете на всю смесь (В) по меньшей мере одного нитросоединения.

В патентах России 1027150; 1139722 и 1558888 раскрывается пониженное образование полимера в нормальных рабочих условиях (истинные ингибиторы), они не защищают систему от полимеризации в чрезвычайных ситуациях прекращения подачи, т.е. отсутствует эффект замедлителя.

Приведенные выше данные включены в настоящую заявку в их совокупности путем ссылки.

Раскрытие изобретения

Согласно настоящему изобретению обнаружено, что соединения, содержащие нитроксильные радикалы, такие, например, как 4-оксо-ТЕМРО, или С-нитрозоанилины, такие, например, как 4-нитрозо-N-(1,4-диметилпентил)анилин, являются превосходными ингибиторами и замедлителями для предотвращения полимеризации виниловых ароматических мономеров при их комбинировании с ароматическими сульфоновыми кислотами, такими как додецилбензолсульфоновая кислота (DBSA), аминами, такими как N-метил-2-пирролидинон (NMP), и нитрофенолами, такими как 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол (DNBP).

Таким образом, цель настоящего изобретения состоит в том, чтобы разработать высокоэффективную и недорогую смесь, ингибирующую полимеризацию с действительно превосходными характеристиками в качестве ингибитора и

замедлителя.

Указанная цель и другие цели достигаются настоящим изобретением, которое относится к способу ингибирования и замедления преждевременной полимеризации виниловых ароматических мономеров и роста полимера, включающему прибавление к указанным мономерам эффективного количества смеси ингибитора и замедлителя, содержащей:

(А) по меньшей мере одну ароматическую сульфоновую кислоту;

(В) по меньшей мере один амин;

(С) по меньшей мере один нитрофенол; и

(D) по меньшей мере один член группы, состоящей из соединений, содержащих нитроксильные радикалы, и нитрозоанилинов.

В еще одном варианте осуществления изобретения настоящее изобретение относится к композиции, содержащей смесь:

(А) по меньшей мере одной ароматической сульфоновой кислоты;

(В) по меньшей мере одного амина;

(С) по меньшей мере одного нитрофенола; и

(D) по меньшей мере одного члена группы, состоящей из соединений, содержащих нитроксильные радикалы, и С-нитрозоанилинов.

В еще одном варианте осуществления изобретения настоящее изобретение относится к композиции, содержащей винильный ароматический мономер и ингибирующее и замедляющее полимеризацию количество смеси, содержащей:

(А) по меньшей мере одну ароматическую сульфоновую кислоту;

(В) по меньшей мере один амин;

(С) по меньшей мере один нитрофенол; и

(D) по меньшей мере один член группы, состоящей из соединений, содержащих нитроксильные радикалы, и нитрозоанилинов.

Осуществление изобретения

Как указано выше, настоящее изобретение относится к способу ингибирования и замедления преждевременной полимеризации виниловых ароматических мономеров и роста полимера, включающему прибавление к указанным мономерам эффективного количества смеси ингибитора и замедлителя, содержащей:

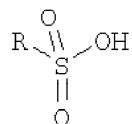
(А) по меньшей мере одну ароматическую сульфоновую кислоту;

(В) по меньшей мере один амин;

(С) по меньшей мере один нитрофенол; и

(D) по меньшей мере один член группы, состоящей из соединений, содержащих нитроксильные радикалы, и С-нитрозоанилинов.

Ароматические сульфоновые кислоты, которые можно применять в практике настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, кислоты, описанные в опубликованной заявке США № 2004/0147797, т.е. соединения структуры:



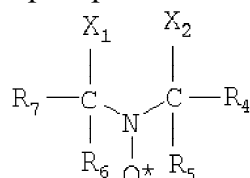
где R представляет собой алкилфенильную или алкилнафтильную группу, причем каждая содержит по меньшей мере одну линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую 1-32 атомов углерода; например, толуолсульфоновую кислоту, ксилолсульфоновую кислоту, кумолсульфоновую кислоту, додецилбензолсульфоновую кислоту, пентадецилбензолсульфоновую кислоту, динонилнафталинсульфоновую кислоту и т.п.

Предпочтительно, R представляет собой алкилфенильную или алкилнафтильную группу, причем каждая содержит по меньшей мере один алкил с линейной или разветвленной цепью, содержащий 1-18 атомов углерода, включающий (но не ограниченный ими) метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, 2-этилгексил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил, гексадецил, гептадецил, октадецил, изомеры указанных выше групп и т.п. или циклоалкильные группы, такие как циклопентил, циклогексил, циклогептил, циклооктил и циклододецил.

Амины, которые можно применять в практике настоящего изобретения, включают, но не ограничиваются ими, первичные, вторичные или третичные амины и могут содержать алкильные группы, арильные группы или их комбинации. Такие амины включают (но не ограничиваются ими) N-метил-2-пирролидинон, α -нафтиламин, тиодиариламины, п-фенилендиамин, о-фенилендиамин, 2,4-диаминодифениламин, циклогексилнафтиламин, полибутиламины, метиланилин, дифенил-п-фенилендиамин, фенил- β -нафтиламин, изопропоксидифениламин, алдоль- α -нафтиламин, симметричный ди- β -нафтил-п-фенилендиамин, триметилдигидрохинолин, дитолиламины, фенил-о-нафтиламин, фенил- β -нафтиламин, диаминофенол, 4-циклогексиламинофенол, п-аминофенол, о-аминофенол и 5-амино-2-гидрокситолуол и т.п.

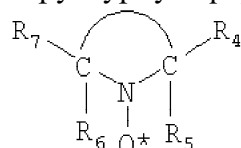
Нитрофенолы, которые можно применять в практике настоящего изобретения, включают 2,6-динитро-4-метилфенол, 2-нитро-4-метилфенол, 2,4-динитро-1-нафтол, 2,4,6-тринитрофенол (пикриновую кислоту), 2,4-динитро-6-метилфенол, 2,4-динитрофенол, 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол, 4-циано-2-нитрофенол, 3-иодо-4-циано-5-нитрофенол, м-нитро-п-крезол, 2,6-динитро-п-крезол и т.п. 2,4-Динитро-6-втор-бутилфенол является предпочтительным.

Соединения, содержащие нитроксильные радикалы, которые можно применять в практике настоящего изобретения, представляют собой предпочтительно стабильные пространственно затрудненные соединения нитроксила структурной формулы:



где R_4 и R_7 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила и алкила, замещенного гетероатомом; R_5 и R_6 независимо выбраны из группы, состоящей из алкила и алкила, замещенного гетероатомом, а X_1 и X_2 (1) независимо выбраны из группы, состоящей из галогена, циано, $-\text{COOR}_{10}$, $-\text{S-COR}_{10}$, $-\text{OCOR}_{10}$ (где R_{10} представляет собой алкил или арил), амидо, $-\text{S-C}_6\text{H}_5$, карбонила, алкенила или алкила, содержащего 1-15 атомов углерода, или (2) взятые вместе образуют циклическую структуру с азотом.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения стабильное пространственно затрудненное соединение нитроксила имеет следующую структурную формулу



где R_4 и R_7 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила и

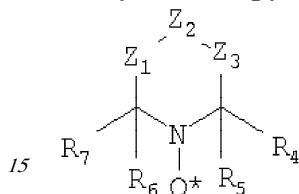
алкила, замещенного гетероатомом; и R_5 и R_6 независимо выбраны из группы, состоящей из алкила и алкила, замещенного гетероатомом; и представленная ниже



5 часть формулы обозначает атомы, необходимые для образования пяти-, шести- или семичленного гетероциклического кольца.

Соответственно, один из нескольких классов циклических нитроксидов, которые можно применять в практике настоящего изобретения, может быть представлен

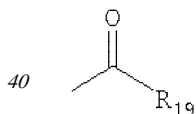
10 следующей структурной формулой:



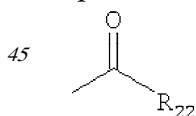
где Z_1 , Z_2 и Z_3 независимо выбраны из группы, состоящей из кислорода, серы, вторичных аминов, третичных аминов, фосфора в различных степенях окисления и насыщенных и ненасыщенных атомов углерода, таких, например, как $>CH_2$, $>CHCH_3$, $>C=O$, $>C(CH_3)_2$, $>CHBr$, $>CHCl$, $>CHI$, $>CHF$, $>CHON$, $>CHCN$, $>C(OH)CN$, $>CHCOOH$, $>CHCOOCH_3$, $>CHCOOC_2H_5$, $>C(OH)COOC_2H_5$, $>C(OH)COOCH_3$, $>C(OH)CHONHC_2H_5$, $>CR_8OR_9$, $>CHNR_8R_9$, $XTCONR_8R_9$, $>C=NOH$, $XT=CH-C_6H_5$, $>CF_2$, $>CCl_2$, $>CBr_2$, $>Cl_2$, $CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ и т.п., где R_8 и R_9 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила и ацила, и R_{13} , R_{14} и R_{15} независимо выбраны из группы, состоящей из неподеленных электронов, алкила, арила, $=O$, OR_{16} и $NR_{17}R_{18}$, где R_{16} , R_{17} и R_{18} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила и арила. Там, где R_8 и/или R_9 представляют собой алкил, предпочтительно, чтобы он был низшим алкилом (т.е. алкилом, содержащим один-пять атомов углерода, например метил, этил, пропил, бутил, пентил и их изомеры).

В случаях, где R_8 и/или R_9 представляют собой арил, предпочтительно, чтобы он был арилом из 6-10 атомов углерода, например фенолом или нафтилом, который, кроме того, может быть замещен не оказывающими помех заместителями, например низшими алкильными группами, галогенами и т.п.

В случаях, где R_8 и/или R_9 представляют собой ацил, предпочтительно, чтобы ацил имел следующую структуру



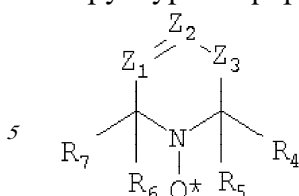
где R_{19} представляет собой алкил, арил, OR_{20} или $NR_{20}R_{21}$, а R_{20} и R_{21} представляют собой алкил, арил или



где R_{22} представляет собой алкил или арил. Там, где R_{19} , R_{20} , R_{21} или R_{22} представляют собой алкил, предпочтительно, чтобы он был алкилом, содержащим 1-15 атомов углерода, более предпочтительно - низшим алкилом, содержащим 1-5 атомов углерода, как описано выше.

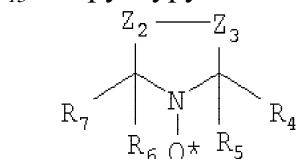
Еще один класс из нескольких классов циклических нитроксидов, которые можно использовать в практике настоящего изобретения, можно представить следующей

структурной формулой



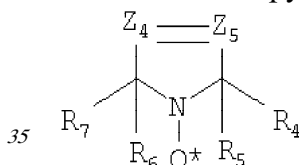
10 где Z_1 и Z_2 , которые могут быть одинаковыми или разными, обозначают азот или замещенные или незамещенные атомы углерода, такие как $=C(H)-$, $-C(CH_3)-$, $=C(COOH)-$, $=C(COOCH_3)-$, $-C(COOC_2H_5)-$, $=C(OH)-$, $=C(CN)-$, $-C(NR_8R_9)-$, $-C(CONR_8R_9)-$ и т.п., где Z_3 , R_8 и R_9 такие, как описано выше.

15 Циклические нитроксиды, используемые в практике настоящего изобретения, могут также быть производными пятичленных циклов. Такие соединения имеют следующую структуру



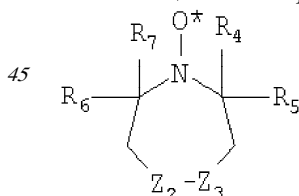
25 где Z_2 и Z_3 , которые могут быть одинаковыми или разными, обозначают серу, кислород, вторичные амины, третичные амины, фосфор в различных степенях окисления или замещенные или незамещенные атомы углерода, такие как $>CH_2$, $>CHCH_3$, $>C=O$, $>C(CH_3)_2$, $>CHBr$, $>CHCl$, $>CHI$, $>CHF$, $>CHON$, $>CHCN$, $>C(OH)CN$, $>CHCOOH$, $>CHCOOCH_3$, $>CHCOOC_2H_5$, $>C(OH)COOC_2H_5$, $>C(OH)COOCH_3$, $>C(OH)CHONHC_2H_5$, $>CR_8OR_9$, $>CHNR_8R_9$, $>CCONR_8R_9$, $>C=NOH$, $>C=CH-C_6H_5$, CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , Cl_2 , $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ и т.п. и где несколько групп R такие, как описано выше.

30 Циклические нитроксиды, используемые в практике настоящего изобретения, могут также иметь структуру:



40 где Z_4 и Z_5 , которые могут быть одинаковыми или разными, могут представлять собой азот или замещенные или незамещенные атомы углерода, например $=C(H)-$, $=C(CH_3)-$, $=C(COOH)-$, $=C(COOCH_3)-$, $=C(COOC_2H_5)-$, $=C(OH)-$, $=C(CN)-$, $=C(NR_8R_9)-$, $=C(CONR_8R_9)-$ и т.п., где R_8 и R_9 такие, как описано выше.

Еще один класс циклических нитроксидов, которые можно использовать в практике настоящего изобретения, имеют структуру:



50 где Z_2 и Z_3 , которые могут быть одинаковыми или разными, обозначают серу, кислород, вторичные амины, третичные амины или замещенные или незамещенные атомы углерода, такие как $>CH_2$, $>CHCH_3$, $>C=O$, $>C(CH_3)_2$, $>CHBr$, $>CHCl$, $>CHI$, $>CHF$, $>CHON$, $>CHCN$, $>C(OH)CN$, $>CHCOOH$, $>CHCOOCH_3$, $>CHCOOC_2H_5$,

$>C(OH)COOC_2H_5$, $>C(OH)COOCH_3$, $>C(OH)CHONHC_2H_5$, $>CHNR_8R_9$, $>CCONR_8R_9$, $>CR_8OR_9$, $>C=NOH$, $>C=CH-C_6H_5$, CF_2 , CCl_2 , CBr_2 , Cl_2 , $>CR_8PR_{13}R_{15}R_{15}$ и т.п., где несколько групп R, такие как описано выше.

5 Кроме того, в одной молекуле могут присутствовать две или несколько нитроксильных групп, например, связанных через один или несколько остатков типа Z связывающей группой E, как описано в патенте США 5254760, который включен в данную заявку путем ссылки.

10 Как указано выше, для всех приведенных выше структур соединений нитроксила R_4 и R_7 независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила и алкила, замещенного гетероатомом, и R_5 и R_6 независимо выбраны из группы, состоящей из алкила и алкила, замещенного гетероатомом. Алкильные группы (или алкильные группы, замещенные гетероатомом) R_4 - R_4 могут быть одинаковыми или разными и
15 предпочтительно содержат 1-15 атомов углерода, например метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил, октил, нонил, децил, ундецил, додецил, тридецил, тетрадецил, пентадецил и т.п. и их изомеры, например трет-бутил, 2-этилгексил и т.п. Более предпочтительно, чтобы R_4 - R_7 представляли собой независимо выбранные
20 низшие алкилы (или низшие алкилы, замещенные гетероатомом), содержащие один-пять атомов углерода (например, метил, этил, пропил, бутил, пентил и их изомеры). Там, где имеются гетероатомные заместители, они могут, например, включать галоген, кислород, серу и т.п.; наиболее предпочтительно, чтобы все заместители R_4 - R_4 представляли собой метил.

25 Примеры подходящих производных свободного нитроксидного радикала, которые можно использовать в комбинации с сульфонируемыми нитрофенолами в практике настоящего изобретения, включают (но не ограничиваются ими):

- N,N-ди-/трет-бутилнитроксид;
- N,N-ди-/трет-амилнитроксид;
- 30 M-трет-бутил-2-метил-1-фенил-пропилнитроксид;
- N-трет-бутил-1-диэтилфосфоно-2,2-диметилпропилнитроксид;
- 2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-амино-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 35 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-диметиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-этанойлокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
- 40 3-амино-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
- 2,2,4,4-тетраметил-1-окса-3-азапентил-3-окси;
- 2,2,4,4-тетраметил-1-окса-3-пирролин-1-окси-3-карбоновая кислота;
- 2,2,3,3,5,5,6,6-октаметил-1,4-дизаазапентил-1,4-диокси;
- 4-бром-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 45 4-хлор-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-йод-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-фтор-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-циано-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 50 4-карбокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-карбометокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-карбэтокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
- 4-циано-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;

- 4-метил-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
 4-карбэтокси-4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
 4-гидрокси-4-(1-гидроксипропил)-2,2,6,6-тетраметилпиперидинилокси;
 4-метил-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 4-карбокси-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 4-карбометокси-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 4-карбэтокси-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 4-амидо-2,2,6,6-тетраметил-1,2,5,6-тетрагидропиридин-1-оксил;
 3,4-дикето-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-кето-4-оксимино-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-кето-4-бензилидин-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-кето-4,4-дибром-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 2,2,3,3,5,5-гексаметилпирролидинилокси;
 3-карбоксимидо-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-оксимино-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-циано-3-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-карбометокси-3-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 3-карбэтокси-3-гидрокси-2,2,5,5-тетраметилпирролидинилокси;
 2,2,5,5-тетраметил-3-карбоксамидо-2,5-дигидропиррол-1-оксил;
 2,2,5,5-тетраметил-3-амино-2,5-дигидропиррол-1-оксил;
 2,2,5,5-тетраметил-3-карбэтокси-2,5-дигидропиррол-1-оксил;
 2,2,5,5-тетраметил-3-циано-2,5-дигидропиррол-1-оксил;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)сукцинат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)адипат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)себацинат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)н-бутилмалонат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)фталат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)изофталат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)терефталат;
 бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)гексагидротерефталат;
 N,N'-бис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)адипамид;
 N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)капролактан;
 N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)-додецилсукцинимид;
 2,4,6-трис-[N-бутил-N-(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-4-ил)]-s-триазин;
 4,4'-этиленбис(1-оксил-2,2,6,6-тетраметилпиперазин-3-он) и т.п.

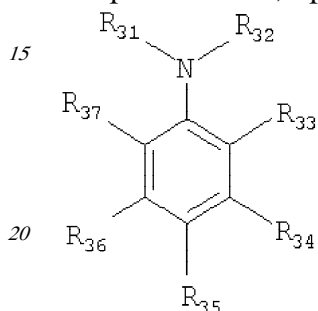
В настоящей заявке сокращение ТЕМРО обозначает 2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси. Следовательно, 4-амино-ТЕМРО обозначает 4-амино-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси; 4-гидрокси-ТЕМРО обозначает 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси (также именуемый НТЕМРО в данной области техники); 4-оксо-ТЕМРО обозначает 4-оксо-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси и так далее.

Предпочтительно, чтобы один член комбинации, используемый в практике настоящего изобретения, представлял собой 4-амино-ТЕМРО, 4-оксо-ТЕМРО, 4-гидрокси-ТЕМРО или ТЕМРО. Наиболее предпочтительным является 4-оксо-ТЕМРО.

Можно применять также смеси двух или более из указанных выше компонентов, например 4-амино-ТЕМРО и 4-оксо-ТЕМРО.

Такие стабильные соединения нитроксидного свободного радикала могут быть получены известными методами (см., например, патенты США 3163677; 3334103; 3372182; 3422144; 3494930; 3502692; 3873564; 3966711 и 4665185; которые включены в настоящую заявку путем ссылки). Они подходят для применения в широком интервале температур, но температуры дистилляции, используемые для мономеров с этиленовой ненасыщенностью, которые стабилизируют способом по настоящему изобретению, обычно составляют от около 60°C до около 180°C, предпочтительно от около 70°C до около 165°C и более предпочтительно - от около 80°C до около 150°C. Такие дистилляции обычно осуществляют при абсолютном давлении в интервале от около 10 до около 1200 мм рт.ст.

В случаях, где ингибирующая система по настоящему изобретению содержит нитрозоанилин, предпочтительно, чтобы он имел следующую структуру:

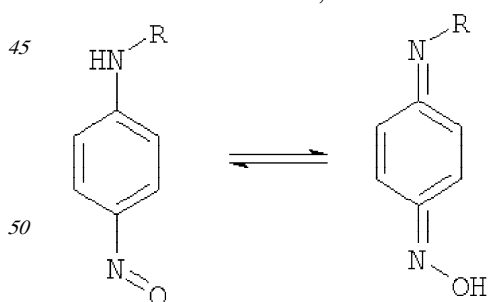


где R_{31} и R_{32} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфонила, или R_{31} и R_{32} могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим.

Заместители R_{33} - R_{37} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, $NR_{38}(R_{39})$, нитро, нитрозо, галогена и сульфонила, или любые два соседних R могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим, при условии, что по меньшей мере один из заместителей R_{33} - R_{37} должен представлять собой нитрозогруппу и R_{38} и R_{39} независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, и нитрозогруппы. Предпочтительно, чтобы R_{38} представлял собой водород, а R_{39} - алкил.

Предпочтительно, чтобы нитрозоанилин по настоящему изобретению представлял собой С-нитрозоанилин. Наиболее предпочтительным нитрозоанилином для применения в практике по настоящему изобретению является 4-нитрозо-М-(1,4-диметилпентил)анилин.

Специалисты в данной области техники должны знать, что для производных нитрозоанилина подразумевается, что имеет место таутомеризация в производные хинониминоксида, т.е.



См., например Sidgwick, N. V., The Organic Chemistry of Humpogen, Third Edition,

Clarendon Press, Oxford, 1966. Следовательно, могут присутствовать обе формы, особенно в растворе при повышенных температурах, и, как можно ожидать, обе вносят вклад в ингибирующую активность таких соединений.

5 Производные С-нитрозоанилина могут быть получены С-нитрозированием соответствующих анилинов любым способом, обычно применяемым для С-нитрозирования ароматических аминов. Например, реакция аминов с холодной азотной кислотой приводит к образованию N-нитрозосоединения, которое под действием избытка хлористоводородной кислоты перегруппировывается и дает п-10 нитрозоанилин. В некоторых случаях удобнее осуществлять нитрозирование и перегруппировку в одну стадию путем проведения реакции в метанольном растворе в присутствии избытка хлористого водорода в отсутствие влаги. Упомянутая методика описана в патенте США 2046356.

15 Ароматический винильный мономер, преждевременная полимеризация и рост полимера которого является объектом настоящего изобретения, может быть любым таким мономером, для которого непредусмотренная полимеризация и/или рост полимера во время его производства, хранения и/или сбыта является проблемой. Из таких мономеров мономерами, для которых выгодно на практике применение 20 настоящего изобретения, являются: стирол, α -метилстирол, стиролсульфоная кислота, винилтолуол, дивинилбензолы, поливинилбензолы, алкилированный стирол, 2-винилпиридин и т.п.

Винильные ароматические мономеры не обязательно будут неограниченно 25 стабилизироваться наличием ингибитора(ов), особенно, когда мономеры нагревают, как при дистилляции; но они могут рассматриваться как стабилизированные до тех пор, пока А) имеется измеримое увеличение времени, в течение которого их можно нагревать до начала полимеризации и/или роста полимера в статической системе, В) количество полимера, изготавливаемого при постоянной температуре, остается 30 постоянным с течением времени в динамической системе, и/или С) скорость роста полимера значительно медленнее, чем в отсутствие системы, ингибирующей рост.

Специалисты в данной области техники поймут, что, если требуется, акцепторы свободных радикалов могут быть также включены в практику по настоящему изобретению. Например, можно прибавлять воздух или O_2 , как описано в патентах 35 США 5545782 и 5545786, ароматические нитросоединения, описанные в патенте США 5254760, дигетерозамещенные производные бензола, содержащие по меньшей мере один подвижный водород, например производное хинона, такое как монометилловый простой эфир гидрохинона, описанный в Европейской патентной 40 заявке 0765856 А1, соединения железа, описанные в WO 98/25872, и другие ингибиторы, например фенольные смолы и некоторые неорганические соли, хорошо известные специалистам в данной области техники.

Ингибиторы полимеризации можно вводить в защищаемый мономер любым 45 общепринятым способом. Их можно, например, прибавлять в виде концентрированного раствора в подходящих растворителях противотоком от места желательного применения любым подходящим способом. Кроме того, отдельные ингибирующие компоненты можно вводить по отдельности в установку для дистилляции с подачей на входе и/или через отдельные и многочисленные места ввода 50 при условии, что имеется эффективное распределение ингибирующей композиции. Так как ингибиторы постепенно вырабатываются во время дистилляции, обычно выгодно поддерживать их соответствующее количество в аппаратуре для дистилляции, добавляя их во время дистилляции. Добавление ингибиторов может быть сделано или

на непрерывной основе, или с перерывами для того, чтобы поддерживать концентрацию ингибитора выше минимального необходимого уровня.

Суммарная концентрация ингибиторов должна составлять около 1-1000 ч./млн по отношению к мономеру, полимеризацию которого ингибируют; предпочтительно около 100-1000 ч./млн в зависимости от условий применения. Предпочтительно, чтобы ароматическая сульфоновая кислота присутствовала в концентрации около 1-500 ч./млн, более предпочтительно около 50-500 ч./млн; предпочтительно, чтобы амин присутствовал в концентрации около 1-200 ч./млн, более предпочтительно около 5-100 ч./млн; предпочтительно, чтобы концентрация соединения типа нитроксильного радикала составляла около 1-200 ч./млн, более предпочтительно - около 5-150 ч./млн; предпочтительно, чтобы нитрозоанилин присутствовал в количестве около 1-200 ч./млн, более предпочтительно около 5-150 ч./млн и предпочтительно, чтобы нитрофенол присутствовал в количестве около 1-500 ч./млн, более предпочтительно - около 50-500 ч./млн.

Преимущества и важные признаки по настоящему изобретению станут более очевидными из примеров, приведенных ниже.

ПРИМЕРЫ

Пример 1

Ингибирующие и замедляющие свойства заявленных комбинаций для стирола испытывают, используя непрерывный динамический Reboiler Test для мониторинга образования полимера методом УФ-спектрофотометрии. В соответствии с указанным тестом ингибитор прибавляют к мономеру стиролу, из которого предварительно удаляют дистилляцией трет-бутилкateхол (ТВС). Приготовленный стирол в количестве 180 граммов помещают в колбу, которую погружают в масляную баню. Температура стирола обычно составляет 116°C. Во время тестирования свежую порцию вещества подают в колбу со скоростью три грамма в минуту и в то же время вещество из колбы выгружают с такой же скоростью. Стадию непрерывного режима продолжают до достижения равновесия. На стадии прекращения подачи загрузку и выгрузку вещества прекращают. Образцы отбирают каждый час при непрерывном режиме и каждые пять-десять минут в режиме прекращения подачи.

Анализ комбинации 4-оксо-ТЕМРО/DBSA/NMP/DNBP при концентрациях 100 м.д./100 м.д./30 м.д./250 м.д. соответственно с использованием непрерывного динамического Reboiler Test показывал в результате 0,0004% полимера через 5 часов в непрерывном режиме и 0,31% полимера после 2 часов в режиме прекращения подачи.

Пример 2

Анализ комбинации 4-оксо-ТЕМРО/DBSA/NMP/DNBP при концентрациях 100 м.д./250 м.д./75 м.д./250 м.д. соответственно с использованием непрерывного динамического Reboiler Test показывал в результате 0,0004% полимера через пять часов в непрерывном режиме и 0,157% полимера после двух часов прекращения подачи.

Пример 3

Анализ композиции 4-нитрозо-N-(1,4-диметилпентил)анилин/DBSA/MMP/DNBP при концентрациях 100 м.д./250 м.д./75 м.д./250 м.д. соответственно с использованием непрерывного динамического Reboiler Test показывал в результате 0,0002% полимера через пять часов в непрерывном режиме и 0,007% полимера после двух часов прекращения подачи.

Ввиду множества изменений и модификаций, которые могут быть сделаны без отступления от принципов, лежащих в основе изобретения, для понимания объема

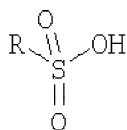
защиты, предоставляемой изобретению, следует обращать внимание на прилагаемую формулу изобретения.

Формула изобретения

5 1. Способ ингибирования и замедления преждевременной полимеризации и роста полимеров виниловых ароматических мономеров, включающий добавление к указанным мономерам эффективного количества смеси ингибитора и замедлителя, содержащей:

- 10 (А) по меньшей мере одну ароматическую сульфоновую кислоту;
 (В) по меньшей мере один циклический третичный амин;
 (С) по меньшей мере один нитрофенол; и
 (D) по меньшей мере один нитрозоанилин.

15 2. Способ по п.1, в котором ароматическая сульфоновая кислота представляет собой соединение структуры:

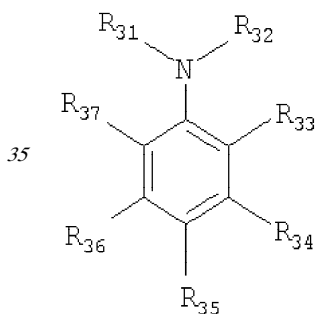


20 где R представляет собой алкилфенильную или алкилнафтильную группу, причем каждая содержит по меньшей мере одну линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую 1-32 атомов углерода.

3. Способ по п.1, в котором амин представляет собой N-метил-2-пирролидинон.

25 4. Способ по п.1, в котором нитрофенол выбирают из группы, состоящей из 2,6-динитро-4-метилфенола, 2-нитро-4-метилфенола, 2,4-динитро-1-нафтола, 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты), 2,4-динитро-6-метилфенола, 2,4-динитрофенола, 2,4-динитро-6-втор-бутилфенола, 4-циано-2-нитрофенола, 3-иодо-4-циано-5-нитрофенола, м-нитро-п-крезола и 2,6-динитро-п-крезола.

30 5. Способ по п.1, где (D) представляет собой нитрозоанилин структуры:



40 где R₃₁ и R₃₂ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфонила, или

R₃₁ и R₃₂ могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим;

45 заместители R₃₃-R₃₇ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, NR₃₈(R₃₉), нитро, нитрозо, галогена и сульфонила, при условии, что по меньшей мере один из R₃₃-R₃₇ должен представлять собой нитрозогруппу,

50 или любые два соседних R могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим; и

R₃₈ и R₃₉ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо.

6. Способ по п.1, где степень предварительной полимеризации составляет 0,007% после двух часов прекращения подачи, измеренная в непрерывном динамическом испарителе.

7. Композиция для ингибирования и замедления преждевременной полимеризации и роста полимеров виниловых ароматических мономеров, содержащая смесь:

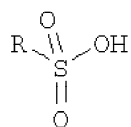
(A) от 1 до 500 ч./млн по меньшей мере одной ароматической сульфоновой кислоты;

(B) от 1 до 200 ч./млн по меньшей мере одного циклического третичного амина;

(C) от 1 до 500 ч./млн по меньшей мере одного нитрофенола; и

(D) от 1 до 200 ч./млн по меньшей мере одного нитроанилина.

8. Композиция по п.7, в которой ароматической сульфоновой кислотой является соединение структуры:

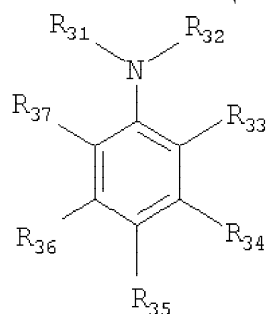


где R обозначает алкилфенильную или алкилнафтильную группу, причем каждая содержит по меньшей мере одну линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую 1-32 атомов углерода.

9. Композиция по п.7, в которой амин представляет собой N-метил-2-пирролидинон.

10. Композиция по п.7, в которой нитрофенол выбран из группы, состоящей из 2,6-динитро-4-метилфенола, 2-нитро-4-метилфенола, 2,4-динитро-1-нафтола, 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты), 2,4-динитро-6-метилфенола, 2,4-динитрофенола, 2,4-динитро-6-втор-бутилфенола, 4-циано-2-нитрофенола, 3-йод-4-циано-5-нитрофенола, м-нитро-п-крезола и 2,6-динитро-п-крезола.

11. Композиция по п.7, где (D) представляет собой нитроанилин структуры:



где R₃₁ и R₃₂ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфонила, или

R₃₁ и R₃₃ могут образовать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим;

заместители R₃₃-R₃₇ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, NR₃₈(R₃₉), нитро, нитрозо, галогена и сульфонила, при условии, что по меньшей мере один из R₃₃-R₃₇ должен представлять собой нитрогруппу;

или любые два соседних R могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим; и

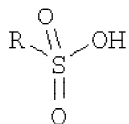
R₃₈ и R₃₉ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо.

12. Композиция по п.7, которая демонстрирует степень ингибирования предварительной полимеризации до 0,007% после двух часов прекращения подачи, измеренную в непрерывном динамическом испарителе.

13. Композиция для получения полимера на основе ароматического винилового мономера, содержащая ароматический виниловый мономер и смесь ингибитора и замедлителя полимеризации в количестве от 1 до 1000 ч./млн по отношению к мономеру, содержащей:

- (A) от 1 до 500 ч./млн по меньшей мере одну ароматическую сульфоновую кислоту;
 (B) от 1 до 200 ч./млн по меньшей мере один циклический третичный амин;
 (C) от 1 до 500 ч./млн по меньшей мере один нитрофенол и
 (D) от 1 до 200 ч./млн по меньшей мере один нитрозоанилин.

14. Композиция по п.13, где ароматическая сульфоновая кислота представляет собой соединение структуры:

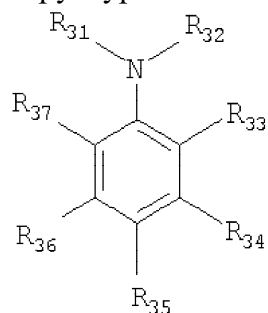


где R обозначает алкилфенильную или алкилнафтильную группу, причем каждая содержит по меньшей мере одну линейную или разветвленную алкильную группу, содержащую 1-32 атомов углерода.

15. Композиция по п.13, в которой амин представляет собой N-метил-2-пирролидинон.

16. Композиция по п.13, в которой нитрофенол выбран из группы, состоящей из 2,6-динитро-4-метилфенола, 2-нитро-4-метилфенола, 2,4-динитро-1-нафтола, 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты), 2,4-динитро-6-метилфенола, 2,4-динитрофенола, 2,4-динитро-6-втор-бутилфенола, 4-циано-2-нитрофенола, 3-йод-4-циано-5-нитрофенола, м-нитро-п-крезола и 2,6-динитро-п-крезола.

17. Композиция по п.13, в которой (D) представляет собой нитрозоанилин структуры:



где R₃₁ и R₃₂ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, нитрозо и сульфонилла, или

R₃₁ и R₃₂ могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим;

заместители R₃₃-R₃₇ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила, гидроксила, алкокси, ацилокси, NR₃₈(R₃₉), нитро, нитрозо, галогена и сульфонилла, при условии, что по меньшей мере один из R₃₃-R₃₇ должен представлять собой нитрозогруппу,

или любые два соседних R могут образовывать циклическое кольцо, которое является арильным, циклоалкильным, полиарильным или гетероциклическим; и

R₃₈ и R₃₉ независимо выбраны из группы, состоящей из водорода, алкила, арила, ацила и нитрозо.

18. Композиция по п.7, в которой (A) представляет собой додецилбензолсульфовую кислоту, (B) представляет собой N-метил-2-

пирролидинон, (С) представляет собой 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол и (D) представляет собой 4-нитрозо-N-(1,4-диметилпентил)анилин.

19. Композиция по п.13, в которой (А) представляет собой додецилбензолсульфовую кислоту, (В) представляет собой N-метил-2-
5 пирролидинон, (С) представляет собой 2,4-динитро-6-втор-бутилфенол и (D) представляет собой 4-оксо-2,2,6,6-тетраметил-1 пиперидинилокси или 4-нитрозо-N-(1,4-диметилпентил)анилин.

20. Композиция по п.13, где степень полимеризации ароматических виниловых
10 мономеров составляет 0,007% после двух часов прекращения подачи, измерения в непрерывном динамическом испарителе.

15

20

25

30

35

40

45

50