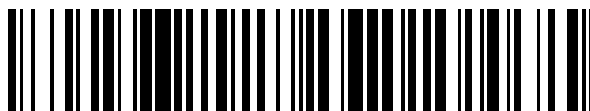


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 429**

51 Int. Cl.:

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

C07B 63/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.01.2006 E 06734143 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 1843995**

54 Título: **Medios para controlar la reacción exotérmica de monómeros estirénicos con ácidos sulfónicos**

30 Prioridad:

04.02.2005 US 649563 P

31.01.2006 US 345194

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

04.02.2014

73 Titular/es:

ADDIVANT SWITZERLAND GMBH (100.0%)
Angensteinerstrasse 6
4153 Reinach BL, CH

72 Inventor/es:

KOSOVER, VILEN;
FABIAN, JESUS R.;
LIPPAI, ISTVAN;
BENAGE, BRIGITTE y
ABRUCSCATO, GERALD J.

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 441 429 T3

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

DESCRIPCIÓN

Medios para controlar la reacción exotérmica de monómeros estirénicos con ácidos sulfónicos.

5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. Campo de la invención

[0001] La presente invención está dirigida a una mejora en un procedimiento para la inhibición de la
10 polimerización de monómeros estirénicos en el que el inhibidor comprende un ácido sulfónico.

2. Descripción de la técnica relacionada

[0002] Muchos monómeros etilénicamente insaturados polimerizan indeseablemente en diversas etapas de su
15 fabricación, procesamiento, manejo, almacenamiento y uso. La polimerización, tal como polimerización térmica, durante su purificación da como resultado la pérdida de monómero, concretamente un menor rendimiento, y un aumento de la viscosidad por cualquier alquitrán que pueda producirse. El procesamiento y manejo de los alquitranes de alta viscosidad requiere entonces mayores temperatura y esfuerzo (coste energético) para retirar el monómero residual.

20 [0003] La polimerización puede dar también como resultado la obstrucción del equipo y pérdidas en la eficacia de producción debido a la deposición del polímero en o sobre el equipo que se esté usando. Estos depósitos deben retirarse de vez en cuando, conduciendo a una pérdida adicional en la producción de monómero.

25 [0004] Se ha propuesto y usado una amplia variedad de compuestos para inhibir la polimerización incontrolada e indeseada de monómeros etilénicamente insaturados. Sin embargo, muchos de estos compuestos no han sido totalmente satisfactorios.

[0005] La patente de EE.UU. nº 2.867.672 da a conocer que la polimerización de estireno no inhibido, que
30 condensa en forma líquida sobre las superficies que contienen el espacio de vapor por encima del nivel de líquido del cuerpo principal de estireno en un tanque, puede minimizarse pulverizando las superficies que encierran el espacio de vapor con un inhibidor de la polimerización de estireno.

[0006] La patente de EE.UU. nº 4.086.147 da a conocer un proceso para la destilación de compuestos
35 vinilaromáticos fácilmente polimerizables que comprende someter un compuesto vinilaromático a temperaturas elevadas en un sistema de destilación en presencia de un inhibidor de la polimerización que comprende m-nitro-p-cresol.

[0007] La patente de EE.UU. nº 4.468.343 da a conocer un compuesto y un proceso para utilizar el compuesto
40 para prevenir la polimerización de compuestos vinilaromáticos, tales como estireno, durante el calentamiento. La composición incluye cantidades eficaces de 2,6-dinitro-p-cresol y una fenilendiamina o 4-terc-butilcatecol, respectivamente, para actuar como sistema coinhibidor de la polimerización en presencia de oxígeno.

[0008] La patente de EE.UU. nº 5.254.760 da a conocer la inhibición de la polimerización de un compuesto
45 vinilaromático, tal como estireno, durante la destilación o purificación, mediante la presencia de al menos un compuesto de nitroxilo estable junto con al menos un compuesto nitroaromático.

[0009] La patente de EE.UU. nº 5.290.888 da a conocer un proceso para estabilizar un monómero u oligómero
50 etilénicamente insaturado ante la polimerización prematura, añadiendo una cantidad estabilizante de una amina impedida N-hidroxisustituida a dicho monómero u oligómero polimerizable. El monómero u oligómero etilénicamente insaturado engloba monómeros u oligómeros vinílicos portadores de al menos un resto polimerizable. La amina impedida N-hidroxisustituida se dice que inhibe la polimerización prematura en fase líquida y/o de vapor.

[0010] La patente de EE.UU. nº 5.446.220 da a conocer procedimientos para la inhibición de la polimerización
55 de monómeros vinilaromáticos en sistemas de procesamiento exentos de oxígeno. Estos procedimientos comprenden añadir de 1 a aproximadamente 10.000 partes por millón de monómero de una combinación de un compuesto de dinitrofenol, un compuesto de hidroxilamina y un compuesto de fenilendiamina. Preferiblemente, se usan 2-sec-butil-4,6-dinitrofenol o 4,6-dinitro-o-cresol en combinación con bis-(hidroxipropil)hidroxilamina y N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina.

[0011] La patente de EE.UU. nº 5.932.735 da a conocer que derivados seleccionados de 1-oxi-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina son eficaces como inhibidores para prevenir la polimerización prematura de ácidos acrílicos y metacrílicos, sus ésteres, sus amidas, acetato de vinilo y acrilonitrilo en presencia de agua.

5

[0012] La patente de EE.UU. nº 6.143.205 da a conocer una mezcla para inhibir la polimerización prematura de monómeros que contiene (A) monómeros que contienen vinilo y (B) una cantidad eficaz de una mezcla de (i) de 0,05 a 4,5% en peso, basado en la mezcla total (B), de al menos un compuesto de *N*-oxilo de una amina secundaria que no porta átomos de hidrógeno en los átomos de carbono α y (ii) de 99,95 a 95,5% en peso, basado en la mezcla total (B), de al menos un nitrocompuesto.

10

[0013] La solicitud de EE.UU. publicada nº 2004/0147797 da a conocer un proceso para inhibir la polimerización de un compuesto vinilaromático que es capaz de inhibir eficazmente la polimerización de un compuesto vinilaromático no solo en una etapa inicial, sino también a largo plazo en la etapa de producción, purificación, almacenamiento o transporte del compuesto vinilaromático, y que se dice que es de excelente manejo. El proceso comprende añadir un compuesto de 2-nitrofenol en combinación con un compuesto de ácido sulfónico al monómero vinilaromático durante la etapa de producción, purificación, almacenamiento o transporte del compuesto vinilaromático.

15

[0014] El documento JP 2004 300.385 da a conocer inhibidores para la supresión de compuestos vinilaromáticos tales como estireno.

20

SUMARIO DE LA INVENCION

[0015] Como se observa anteriormente, es conocido en la materia inhibir la polimerización de monómero de estireno mediante la adición al mismo de un ácido sulfónico en combinación con un 2-nitrofenol. Sin embargo, el monómero de estireno es conocido por reaccionar con ácidos sulfónicos, por ejemplo un compuesto de ácido bencenosulfónico, dando lugar a una polimerización iniciada catiónicamente acompañada de un aumento significativo de temperatura. Esta reacción exotérmica tiene lugar incluso a concentraciones muy bajas de ácido sulfónico (por debajo del 1% en peso de ácido sulfónico, basado en el peso de estireno). La reacción ocurre a temperaturas de aproximadamente 25 a 130°C y el producto final es un líquido viscoso marrón. Se ha descubierto ahora que, mediante la adición de una amina, no tendrá lugar esta polimerización iniciada catiónicamente ni la posterior reacción exotérmica incontrolada.

30

[0016] Por tanto, la presente invención está dirigida a un procedimiento para inhibir la polimerización prematura de monómeros estirénicos que comprende añadir a dichos monómeros una combinación de:

35

(A) al menos un primer inhibidor que es un compuesto de ácido sulfónico, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico está presente a una concentración de 0,001 a 10% en peso en el monómero;

40

(B) al menos una amina seleccionada del grupo consistente en trietilamina, piridina, *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, en la que dicha amina está presente a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar de dicho compuesto de ácido sulfónico; y

(C) al menos un segundo inhibidor seleccionado del grupo consistente en un nitrofenol, un compuesto de nitroxilo, y una nitrosoanilina

45

con el que se prevendrá una reacción exotérmica incontrolada entre dicho compuesto de ácido sulfónico y dichos monómeros estirénicos.

50

[0017] En otro aspecto, la presente invención está dirigida a una composición que comprende:

(A) un monómero estirénico;

(B) al menos un primer inhibidor que es un compuesto de ácido sulfónico, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico está presente a una concentración de 0,001 a 10% en peso en el monómero;

55

(C) al menos una amina seleccionada del grupo consistente en trietilamina, piridina, *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, en la que dicha amina está presente a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar de

dicho compuesto de ácido sulfónico; y

(D) al menos un segundo inhibidor seleccionado del grupo consistente en un nitrofenol, un compuesto de nitroxilo y una nitrosoanilina.

5

DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0018] Como se afirma anteriormente, la presente invención está dirigida a un procedimiento para inhibir la polimerización prematura de monómeros estirénicos que comprende añadir a dichos monómeros una combinación de:

10

(A) al menos un inhibidor que es un compuesto de ácido sulfónico, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico está presente a una concentración de 0,001 a 10% en peso en el monómero;

15 (B) al menos una amina seleccionada del grupo consistente en trietilamina, piridina, *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, en la que dicha amina está presente a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar de dicho compuesto de ácido sulfónico; y

20 (C) al menos un segundo inhibidor seleccionado del grupo consistente en un nitrofenol, un compuesto de nitroxilo, y una nitrosoanilina

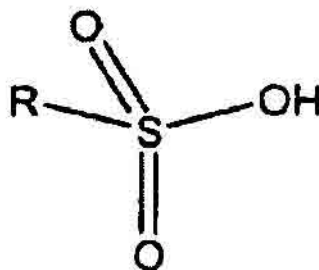
con el que se prevendrá una reacción exotérmica incontrolada entre dicho compuesto de ácido sulfónico y dichos monómeros estirénicos.

25 **[0019]** Como también se observa anteriormente, están presentes inhibidores adicionales, que se seleccionan de nitrofenoles, compuestos de nitroxilo y nitrosoanilinas.

[0020] Los compuestos de ácido sulfónico que pueden emplearse en la práctica de la presente invención incluyen, pero sin limitación, aquellos descritos en la solicitud de EE.UU. publicada nº 2004/0147797, concretamente

30

compuestos de estructura:



35 en la que R representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 32 átomos de carbono, un grupo alquilfenilo o alquilnaftilo, que tiene cada uno al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene 1-32 átomos de carbono, por ejemplo, ácido toluenosulfónico, ácido xilenosulfónico, ácido cumenosulfónico, ácido dodecibencenosulfónico, ácido pentadecilbencenosulfónico y ácido dinonilnaftalenosulfónico.

40 **[0021]** Preferiblemente, R es un grupo alquilfenilo que tiene al menos un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 18 átomos de carbono incluyendo, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, oleilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo e isómeros de los anteriores.

45 **[0022]** Los inhibidores compuestos de ácido sulfónico están presentes a una concentración en el intervalo de 0,001 a 10% en peso en el monómero, preferiblemente de 0,5 a 3% en peso.

[0023] Es otro rasgo del procedimiento de la presente invención la presencia de al menos una amina a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar del compuesto de ácido sulfónico,

preferiblemente de 0,5 a 1,0 equivalentes molares por equivalente molar de compuesto de ácido sulfónico.

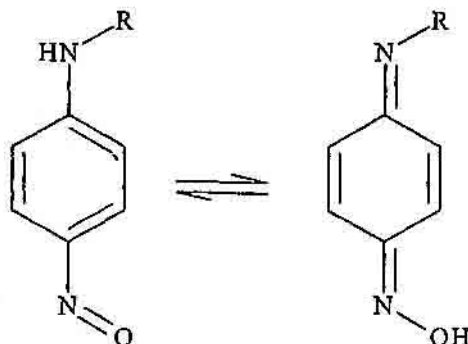
[0024] Dichas aminas se seleccionan del grupo consistente en trietilamina, piridina y *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina.

[0025] Cuando se emplean también nitrofenoles en la práctica de la presente invención, pueden incluir, pero sin limitación, 2,6-dinitro-4-metilfenol, 2-nitro-4-metilfenol, 2,4-dinitro-1-naftol, 2,4,6-trinitrofenol (ácido pícrico), 2,4-dinitro-6-metilfenol, 2,4-dinitrofenol, 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol, 2,6-dinitro-4-sec-butilfenol, 4-ciano-2-nitrofenol, 3-yodo-4-ciano-5-nitrofenol, *m*-nitro-*p*-cresol y 2,6-dinitro-*p*-cresol. Se prefiere 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol.

[0026] Cuando el sistema inhibidor de la presente invención comprende un inhibidor adicional que es una nitrosoanilina, puede ser una *N*-nitrosoanilina tal como *p*-nitrosodimetilanilina, o una *C*-nitrosoanilina. Preferiblemente, el compuesto de nitrosoanilina es una *C*-nitrosoanilina.

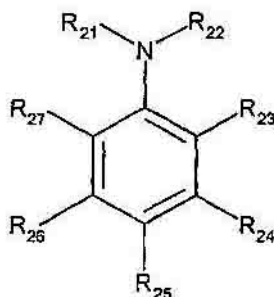
[0027] Los compuestos de *C*-nitrosoanilina pueden prepararse mediante *C*-nitrosación de las correspondientes anilinas de cualquier manera típica usada para la *C*-nitrosación de aminas aromáticas. Por ejemplo, la reacción de la amina con ácido nitroso frío produce un compuesto *N*-nitroso que se transpone a una para-nitrosoanilina bajo la influencia de un exceso de ácido clorhídrico. En algunos casos, es más conveniente efectuar la nitrosación y transposición en una etapa realizando la reacción en disolución de metanol en presencia de un exceso de cloruro de hidrógeno en condiciones anhidras. Este procedimiento se describe en la patente de EE.UU. Nº 2.046.356.

[0028] Los especialistas en la materia serán conscientes de que se entiende que los derivados de nitrosoanilina tautomerizan a derivados de quinona-iminoxima, concretamente



véase, por ejemplo, Sidgwick, N.V., "The Organic Chemistry of Nitrogen", 3ª edición, Clarendon Press, Oxford, 1966. Por tanto, pueden estar presentes ambas formas, especialmente en disolución a temperaturas elevadas, y puede esperarse que contribuyan a la actividad inhibidora de estos compuestos.

[0029] Las nitrosoanilinas que pueden emplearse en la práctica de la presente invención son preferiblemente de estructura:



en la que R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, nitroso y sulfonilo, o R_{21} y R_{22} pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico;

5

R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, aciloxilo, $NR_{28}(R_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo, o dos R cualquiera adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, a condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} deba ser un grupo nitroso; y R_{28} y R_{29} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo,

10 arilo, acilo y nitroso. Preferiblemente, R_{28} es hidrógeno y R_{29} es alquilo.

[0030] El monómero estirénico cuya polimerización prematura y crecimiento polimérico son objeto de la presente invención puede ser cualquier monómero para el que una polimerización y/o crecimiento polimérico no intencionado durante su fabricación, almacenamiento y/o distribución sea un problema. Entre aquellos monómeros
15 que se beneficiarán de la práctica de la presente invención están: estireno, α -metilestireno, ácido estirenosulfónico, viniltolueno, divinilbencenos, polivinilbencenos y estireno alquilado.

[0031] Los especialistas en la materia entenderán que, si se desea, pueden incluirse también secuestrantes de radicales libres en la práctica de la presente invención. Por ejemplo, puede añadirse aire u O_2 como se da a
20 conocer en las patentes de EE.UU. nº 5.545.782 y 5.545.786, así como los compuestos nitroaromáticos dados a conocer en la patente de EE.UU. nº 5.254.760, los compuestos de benceno diheterosustituídos que tienen al menos un hidrógeno transferible, por ejemplo un derivado de quinona tal como el monometiléter de hidroquinona dado a conocer en la solicitud de patente europea 0.765.856 A1, los compuestos de hierro dados a conocer en el documento WO 98/25872 y otros inhibidores, por ejemplo fenólicos y ciertas sales inorgánicas, bien conocidos por
25 los especialistas en la materia.

[0032] Los inhibidores de la polimerización y la amina o aminas pueden introducirse en el monómero para proteger mediante cualquier procedimiento convencional. Pueden añadirse, por ejemplo, en forma de una disolución concentrada en disolventes adecuados justo por delante del punto de aplicación deseado por cualquier medio
30 deseado. Además, los componentes inhibidores individuales pueden inyectarse separadamente al tren de destilación junto con la alimentación entrante y/o mediante puntos de entrada separados y múltiples, a condición de que haya una distribución eficaz de la composición inhibidora. Puesto que los inhibidores se agotan gradualmente durante la operación de destilación, generalmente es ventajoso mantener la cantidad apropiada de ellos en el aparato de destilación añadiéndolos durante el transcurso del proceso de destilación. La adición de inhibidores puede realizarse
35 de forma generalmente continua o intermitente, para mantener la concentración de inhibidor por encima del nivel mínimo requerido.

[0033] Las ventajas y rasgos importantes de la presente invención resultarán más evidentes a partir de los siguientes ejemplos.

40

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (no entra dentro del alcance de la presente invención)

[0034] Se dispusieron en un matraz de fondo redondo de 250 ml, equipado con un condensador de reflujo y un termómetro, 1 g de virutas de ebullición, 95 g de monómero estirénico y 5 g de ácido dodecilbencenosulfónico. Se calentó entonces la mezcla de reacción mediante inmersión en un baño de aceite a 135°C y se monitorizó cuidadosamente la temperatura. Tan pronto como la temperatura de la mezcla de reacción alcanzó 80-90°C, se retiró la fuente de calor (baño de aceite) y la temperatura se elevó a 200°C en aproximadamente 1 minuto. La
50 mezcla viscosa oscura resultante se dejó enfriar entonces a temperatura ambiente.

Ejemplo 2 (no entra dentro del alcance de la presente invención)

[0035] Se dispusieron en un matraz de fondo redondo de 250 ml, equipado con un condensador de reflujo y un termómetro, 1 g de virutas de ebullición, 130 g de monómero estirénico, 7,5 g de ácido dodecilbencenosulfónico y 2,5 g de NMP. Se calentó entonces la mezcla de reacción mediante inmersión en un baño de aceite a 135°C y se monitorizó cuidadosamente la temperatura. La temperatura aumentó a 120°C y permaneció allí durante 5 minutos sin aumento adicional.

Ejemplos 3-5

[0036] Se ensayó también la prevención de la reacción exotérmica usando aminas estructuralmente diferentes. En estos experimentos, se sumergió una muestra de 2 g en un baño de aceite a temperatura ambiente y se calentó a 135°C. Las muestras contenían 3,5% de ácido dodecilbencenosulfónico (DDBSA), 1% de 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol (DNBP) y amina a una relación de equivalentes molares de DDBSA:amina de 1:1 en el monómero estirénico. Se encontró que trietilamina, piridina y *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina protegían frente a la reacción exotérmica porque en su presencia no se observaba aumento de temperatura.

10 Ejemplos 6-8

[0037] Además de conocer los efectos de las aminas para prevenir la reacción exotérmica, el objetivo de los siguientes experimentos era estimar el nivel mínimo de ácido dodecilbencenosulfónico para volverse exotérmicamente reactivo con monómero estirénico.

[0038] Se prepararon 3 muestras que contenían 3,5, 1,5 y 0,5% de ácido dodecilbencenosulfónico en monómero estirénico y se estudiaron las muestras usando calorimetría de barrido diferencial (DSC). Las muestras contenían también 1% de DNBP. Los resultados son los siguientes:

3,5% de DDBSA en monómero estirénico (SM), la reacción exotérmica empieza a 88°C.
1,5% de DDBSA en SM, la reacción exotérmica empieza a 99°C.
0,5% de DDBSA en SM, empieza una leve reacción exotérmica a 104°C.

[0039] Por lo tanto, la reacción exotérmica, mensurable por estos procedimientos de ensayo de laboratorio, tiene lugar cuando la cantidad de DDBSA es aproximadamente de 0,5% o mayor.

[0040] Es importante observar que, en la fabricación de monómero estirénico, los niveles de inhibidores podrían alcanzar un 0,5% o más, y que tener dicho nivel sin protección de amina podría ser peligroso. Además, en el proceso de fabricación de estireno, la magnitud de la elevación de temperatura podría ser mayor porque, al contrario que en los ensayos de laboratorio anteriores, el calor generado no puede disiparse debido al gran volumen de los materiales.

Ejemplos 9-11

[0041] Se diseñó el siguiente conjunto de experimentos para estimar la cantidad de amina necesaria para prevenir la reacción exotérmica de ácido sulfónico y estireno. Se prepararon tres muestras que contenían 3,5% de ácido dodecilbencenosulfónico, 1% de DNBP y los equivalentes molares indicados de NMP. La NMP no es una amina según la invención. Se estudiaron las características exotérmicas de las muestras usando DSC con los siguientes resultados:

0,1 equivalentes molares de NMP, la reacción exotérmica empieza a 92°C.

0,25 equivalentes molare de NMP, la reacción exotérmica empieza a 95°C.

0,5 equivalentes molares de NMP, no se observa reacción exotérmica.

[0042] Por lo tanto, en el caso de NMP en estas condiciones, la cantidad mínima requerida de amina para proteger frente a la reacción exotérmica está entre 0,25 y 0,5 equivalentes molares por equivalente molar de ácido dodecilbencenosulfónico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para inhibir la polimerización prematura de monómeros estirénicos que comprende añadir a dichos monómeros una combinación de:

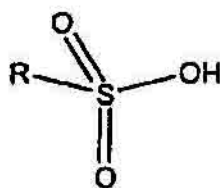
(A) al menos un primer inhibidor que es un compuesto de ácido sulfónico, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico está presente a una concentración de 0,001 a 10% en peso en el monómero;

(B) al menos una amina seleccionada del grupo consistente en trietilamina, piridina, *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, en la que dicha amina está presente a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar de dicho compuesto de ácido sulfónico; y

(C) al menos un segundo inhibidor seleccionado del grupo consistente en un nitrofenol, un compuesto de nitroxilo, y una nitrosoanilina

con el que se prevendrá una reacción exotérmica incontrolada entre dicho compuesto de ácido sulfónico y dichos monómeros estirénicos.

2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico comprende al menos un compuesto de estructura:

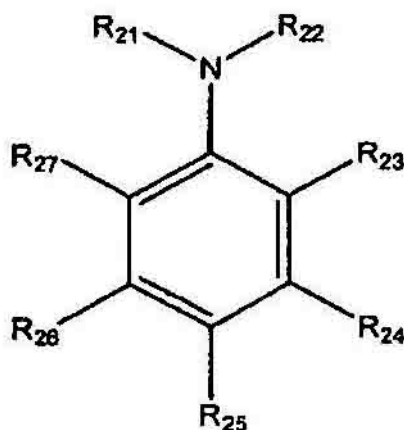


en la que R representa un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 32 átomos de carbono, o un grupo alquilfenilo o alquilnaftilo, que tiene cada uno al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 32 átomos de carbono.

3. El procedimiento de la reivindicación 2, en el que R es un grupo alquilfenilo que tiene al menos un alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 18 átomos de carbono.

4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho segundo inhibidor es 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol.

5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que dicho segundo inhibidor es una nitrosoanilina de estructura:



en la que R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, nitroso y sulfonilo, o R_{21} y R_{22} pueden formar un anillo heterocíclico;

5 R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, aciloxilo, $NR_{28}(R_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo, o dos R cualquiera adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, a condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} deba ser un grupo nitroso; y R_{28} y R_{29} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, 10 arilo, acilo y nitroso.

6. Una composición que comprende:

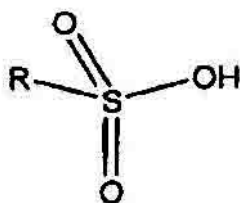
(A) un monómero estirénico;

15 (B) al menos un primer inhibidor que es un compuesto de ácido sulfónico, en el que dicho compuesto de ácido sulfónico está presente a una concentración de 0,001 a 10% en peso en el monómero;

(C) al menos una amina seleccionada del grupo consistente en trietilamina, piridina, *N*-(1,4-dimetilpentil)anilina, en la 20 que dicha amina está presente a una concentración de 0,1 a 2,0 equivalentes molares por equivalente molar de dicho compuesto de ácido sulfónico; y

(D) al menos un segundo inhibidor seleccionado del grupo consistente en un nitrofenol, un compuesto de nitroxilo y una nitrosoanilina.

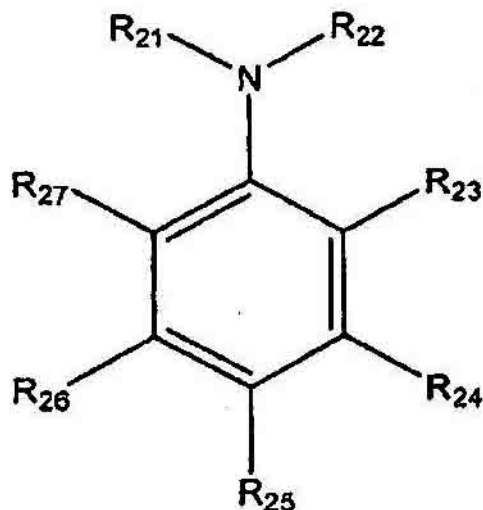
25 7. La composición de la reivindicación 6, en la que dicho compuesto de ácido sulfónico comprende al menos un compuesto de estructura:



30 en la que R es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 32 átomos de carbono, un grupo alquilfenilo o un grupo alquilnaftilo, teniendo cada uno al menos un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada que tiene de 1 a 32 átomos de carbono.

35 8. La composición de la reivindicación 6, en la que dicho inhibidor es 2,4-dinitro-6-sec-butilfenol.

9. La composición de la reivindicación 6, en la que dicho segundo inhibidor es una nitrosoanilina de estructura:



5

en la que R_{21} y R_{22} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, nitroso y sulfonilo, o R_{21} y R_{22} pueden formar un anillo heterocíclico;

- 10 R_{23} a R_{27} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo, hidroxilo, alcoxilo, aciloxilo, $NR_{28}(R_{29})$, nitro, nitroso, halógeno y sulfonilo, o dos R cualquiera adyacentes pueden formar un anillo cíclico que es arilo, cicloalquilo, poliarilo o heterocíclico, a condición de que al menos uno de R_{23} a R_{27} deba ser un grupo nitroso; y R_{28} y R_{29} se seleccionan independientemente del grupo consistente en hidrógeno, alquilo, arilo, acilo y nitroso.