(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년08월22일
(11) 등록번호 10-2568040
(24) 등록일자 2023년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 2/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 2/42 (2013.01)
Y02P 20/54 (2020.08)
(21) 출원번호 10-2017-7036016
(22) 출원일자(국제) 2016년06월15일
심사청구일자 2021년06월15일
(85) 번역문제출일자 2017년12월14일
(65) 공개번호 10-2018-0019105
(43) 공개일자 2018년02월23일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2016/063796
(87) 국제공개번호 WO 2016/202883
국제공개일자 2016년12월22일
(30) 우선권주장
10 2015 211 083.4 2015년06월17일 독일(DE)
62/180,625 2015년06월17일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP02017293 A1
WO1999021893 A2
DE00000128 A1

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루트비히스하펜 암 라인 67056 칼-보슈-스트라세 38
(72) 발명자
마르귀레 안-카트린
독일 68167 만하임 스타미츠스트라쎄 1
라이트 크리스티안
독일 68167 만하임 레나우스트라쎄 20
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인(유)

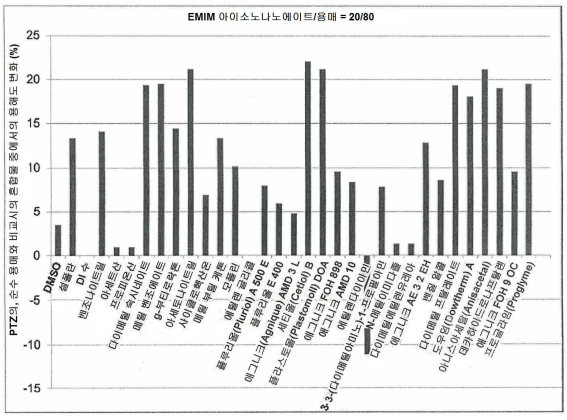
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 하승규

(54) 발명의 명칭 **라디칼 중합의 즉시 중단을 위한 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 a) 페노티아진 중에서 선택된 라디칼 중합의 억제제, b) 비양성자성 용매 및 c) 이온성 액체를 함유하는 라디칼 중합의 즉시 중단을 위한 조성물에 관한 것이다. 상기 조성물은 라디칼 중합성 단량체를 라디칼 중합에 대해 안정화시키는 작용을 한다. 라디칼 중합을 즉시 중단시키기 위해서, 상기 조성물을 라디칼 중합 시스템에 가한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

쿠야트 크리스토프

독일 67434 노이스타트 독토르-니데르-스트라쎄 39

마르틴 프리드리히-게오르그

독일 69124 하이델베르크 호이아우어베크 36

바딘 다허 마이클

독일 68165 만하임 빅토리아스트라쎄 31

가이에르 카롤린

독일 67071 루드빅샤펜 로베르트-라우트-스트라쎄 5

새퍼 안스가르

독일 76199 카를스루에 스파이에러 스트라쎄 17

네스틀 니콜라우스

독일 69123 하이델베르크 비빌로베크 2

세틴카야 무라트

네덜란드 2582 엑스제트 덴 하그 야콥 길레스스트라트 20아

쉬라이너 에두아르트

독일 68169 만하임 가르텐펠트 스트라쎄 12

바일러 라이너

독일 67361 프라이스바흐 비르켄스트라쎄 4

추로브스키 페터

독일 76829 란다우 굴덴게반 7

명 세 서

청구범위

청구항 1

유리-라디칼 중합의 즉시 중단을 위한 조성물로서,

a) 페노티아진 중에서 선택된 유리-라디칼 중합 억제제,

b) 비양성자성 용매 및

c) 이온성 액체

를 포함하는 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

성분 a), b) 및 c)의 전체 중량을 기준으로 적어도 20 중량%의 억제제를 포함하는 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

비양성자성 용매 대 이온성 액체의 중량비가 100:1 내지 1:10의 범위인, 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

비양성자성 용매가 액체 순수 물질로서 293.15 K의 온도 및 $1.0133 \cdot 10^5$ Pa의 압력에서 3 내지 50 범위의 상대적인 정적 유전율 ε_r를 갖는, 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

비양성자성 용매가, 하기 식과 같도록 하는 한센(Hansen) 용해 공간 중의 위치를 갖는, 조성물:

$$\sqrt{4(\delta_D - 17)^2 + (\delta_P - 11)^2 + (\delta_H - 6)^2} \leq 9$$

.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

억제제가 페노티아진인, 조성물.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

비양성자성 용매가 탄화수소, 에테르, 에스터, 아미드, 나이트릴, 아세탈 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는, 조성물.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

비양성자성 용매가 지방족 에테르 중에서 선택되는, 조성물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

이온성 액체가 4급 암모늄, 옥소늄, 설포늄, 포스포늄, 유로늄, 티오유로늄 및 구아니디늄 양이온 중에서 선택된 유기 양이온을 포함하는, 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

유기 양이온이 4급 암모늄 이온, 피롤륨, 이미다졸륨, 1H-피라졸륨, 3H-피라졸륨, 4H-피라졸륨, 1-피라졸리늄, 2-피라졸리늄, 3-피라졸리늄, 2,3-다이하이드로이미다졸리늄, 4,5-다이하이드로이미다졸리늄, 2,5-다이하이드로이미다졸리늄, 피롤리디늄, 1,2,4-트라이아졸륨(1번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,4-트라이아졸륨(4번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,3-트라이아졸륨(1번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,3-트라이아졸륨(4번 위치에 4급 질소 원자), 옥사졸륨, 아이속사졸륨, 티아졸륨, 아이소티아졸륨, 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피페리디늄, 모폴리늄, 피라지늄, 인돌륨, 퀴놀리늄, 아이소퀴놀리늄, 퀴녹살리늄 및 인돌리늄 양이온 중에서 선택되는, 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

유기 양이온이 하기 화학식 II의 4급 암모늄 이온:

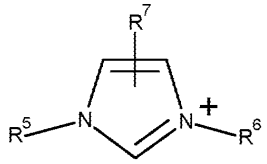
화학식 II

$N^{+}R^{1}R^{2}R^{3}R^{4}$

[상기 식에서 R^{1}, R^{2}, R^{3} 및 R^{4}는 서로 독립적으로, 헤테로작용기에 의해 치환될 수 있고 서로 지방족 고리 시스템을 형성할 수 있는 알킬 라디칼들이다],

하기 화학식 III의 이미다졸륨 이온:

화학식 III



[상기 식에서 R^{5}는 수소 또는 알킬이고, R^{6}은 알킬이고, R^{7}은 수소 또는 알킬이다],

N-치환된 피리디늄 유도체,

N,N'-이치환된 피라졸륨 유도체 및

구아디늄 유도체

중에서 선택되는, 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

유기 양이온이 이미다졸륨 양이온 중에서 선택되는, 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

이온성 액체가 카복실레이트, 설포네이트, 포스포네이트, 할라이드, 비스(트라이플루오로설포닐)이미드, 알루미

늄 테트라클로라이드, 인 플루오라이드 및 다이시안이미드 중에서 선택된 음이온을 포함하는, 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

음이온이 알킬카복실레이트, 폴리에테르-포함 카복실레이트 및 알킬설포네이트 중에서 선택되는, 조성물.

청구항 15

유리-라디칼 중합성 단량체를 유리-라디칼 중합에 대해 안정화시키는 방법으로서, 안정화시킬 상기 단량체에 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 첨가하는, 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

유리-라디칼 중합성 단량체가 1-올레핀, 비닐 할라이드, 비닐방향족, 비닐 에테르, 비닐 에스터, 비닐아미드, 비닐카복실산, 비닐방향족카복실산, 아크릴산, 아크릴 에스터, 아크릴아미드, 아크릴로나이트릴 및 알릴 에스터 중에서 선택되는, 방법.

청구항 17

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 유리-라디칼 중합 시스템에 가하는, 유리-라디칼 중합의 즉시 중단을 위한 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

(i) 단위시간당 상기 시스템의 온도 증가가 규정값을 초과하는 경우, 상기 시스템 중의 조절되지 않은 유리-라디칼 중합의 개시를 기록하고

(ii) 상기 조성물을 상기 유리-라디칼 중합 시스템에 도입하는, 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 유리-라디칼 중합의 즉시 중단을 위한 조성물, 유리-라디칼 중합에 대한 유리-라디칼 중합성 단량체의 안정화를 위한 그의 용도 및 유리-라디칼 중합의 즉시 중단 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 폭주 반응 형태의 아크릴 단량체의 조기 중합은 상기 반응의 큰 엔탈피로 인해 단량체가 기화되게 할 수 있다. 관련된 압력의 증가는 예를 들어 저장 용기 파열 및 증기 형성된 발화를 발생시킬 수 있으며, 따라서 상기와 같은 사건에서 폭발이 일어날 수 있다. 이는 사람, 물건 및 환경을 위험에 이르게 한다. 아크릴산은, 높은 비닐 단량체 밀도로 인해 반응의 높은 비엔탈피를 가지며 141 ℃의 비점에 의해 상기 폭주 반응 동안 쉽게 기화되기 때문에 안전성의 관점에서 특히 위험한 것으로서 분류된다. 상기 초기 폭주 반응을 중단시키는 한 가지 가능한 방법은 상기 중합 시스템에 억제제를 가하는 것이다.

[0003] 바람직하지 못한 유리-라디칼 중합에 대해 아크릴산 및 메트아크릴산을 안정화시키기 위한 억제제, 예를 들어 하이드로퀴논, 하이드로퀴논 모노메틸 에테르, p-벤조퀴논, p-나이트로소페놀(PNP), 페노티아진(PTZ), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-옥시피페리딘(OH-템포) 또는 메틸렌 블루의 용도가 독일특허출원 DE 100 36 959 A1으로부터 공지되어 있다.

[0004] 페노티아진은 유리-라디칼 중합의 유효 억제제이다. 그러나, 페노티아진은 통상적인 용매 중에 매우 낮은 용해도를 갖는다. 그러나, 고도로 희석된 용액의 사용은 다량의 억제제를 단시간내에 도입시켜야 하는 응급 상황에서 불리하다.

[0005] EP 2017293 A1은 유리-라디칼 중합의 억제제 및 이온성 액체를 포함하는 혼합물 및 유리-라디칼 중합성 단량체

의 안정화를 위한 그의 용도를 개시한다. 이온성 액체는 페노티아진에 대해 높은 용매 능력을 갖지만, 상기 용액의 높은 점도는 응급시 단량체내로의 신속한 혼합에 불리하다.

[0006] WO 99/21893은 중량의 적어도 50% 정도까지 N-알킬피롤리돈으로 이루어지는 용매를 갖는 페노티아진-포함 용액의 첨가에 의한 유리-라디칼 중합의 즉시 중단 방법을 개시한다. N-알킬피롤리돈, 예를 들어 N-메틸피롤리돈(NMP)은 독물학적으로 문제가 되는 것으로서 분류되기 때문에 대체 용매를 사용하는 것이 바람직할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 유리-라디칼 중합의 신속한 중단을 위한 조성물을 제공하는 것이며, 상기 조성물은 높은 억제제 농도 및 적절한 점도를 가지며 그의 용매 시스템은 아크릴산과 같은 단량체에 대해 불활성이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적은 a) 페노티아진 중에서 선택된 유리-라디칼 중합 억제제, b) 비양성자성 용매 및 c) 이온성 액체를 포함하는 조성물에 의해 성취된다.

[0009] 본 발명은 유리-라디칼 중합의 즉시 중단 방법을 추가로 제공하며, 여기에서 상기 언급한 조성물을 유리-라디칼 중합 시스템에 가한다.

[0010] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 0 내지 40 ℃의 온도 범위에 걸쳐 용해되지 않은 채로 남아있는 어떠한 억제제도 포함하지 않는다. 상기 조성물은 (대기압에서) 0 내지 40 ℃의 온도 범위에 걸쳐 바람직하게는 단일상으로서, 즉 상 분리 없는 균질한 혼합물로서 존재한다. 그러나, 상기 조성물은 또한 2-상 액체 시스템의 형태로 존재할 수 있다.

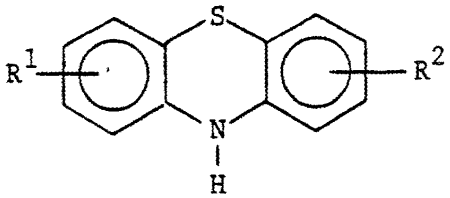
[0011] 본 발명의 조성물은 페노티아진 중에서 선택된, 적어도 하나, 특히 정확하게 하나의 유리-라디칼 중합 억제제를 포함한다.

[0012] 공지된 바와 같이, 유리-라디칼 중합은 초기 단계에서 유리 라디칼을 형성시키고, 중합시키고자 하는 단량체를, 2개의 마크로라디칼의 조합 또는 불균화 반응 또는 쇄 전달 물질 또는 불순물, 예를 들어 산소와의 반응에 의해 종결이 발생할 때까지 상기 유리 라디칼에 가하는 연쇄 반응이다(문헌[Rompp Online, 2007, "Radikalische Polymerisation"]을 참조하시오).

[0013] 공지된 바와 같이, 억제제는 유리 라디칼 스캐빈저로서 작용하며 따라서 상기 연쇄 반응의 초기 단계에서 유리 라디칼의 형성을 억제한다(문헌[Rompp Online, 2007, "Inhibierung"]을 참조하시오).

[0014] 페노티아진은 유리-라디칼 중합의 유효 억제제이다. 적합한 페노티아진은 하기 화학식 I의 화합물이다:

[0015] [화학식 I]

[0016] 

[0017] 상기 식에서,

[0018] R^1 및 R^2는 각각 서로 독립적으로 수소, C_6-C_{10}-아릴, C_7-C_{11}-아르알킬, C_7-C_{16}-알크아릴 또는 C_1-C_{12}-알킬이다.

[0019] 적합한 페노티아진은 페노티아진, 2-메틸페노티아진, 2-옥틸페노티아진, 2-노닐페노티아진, 2,8-다이메틸페노티아진, 3,7-다이메틸페노티아진, 3,7-다이에틸페노티아진, 3,7-다이부틸페노티아진, 3,7-다이옥틸페노티아진 및 2,8-다이옥틸페노티아진, 3,7-다이노닐페노티아진, 2,8-다이노닐페노티아진, 2-(α,α-다이메틸벤질)페노티아진, 3,7-비스(α,α-다이메틸벤질)페노티아진 및 2,8-비스(α,α-다이메틸벤질)페노티아진이다.

[0020] 본 발명의 조성물에서 억제제로서 페노티아진(R^1 = R^2 = H)을 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 상기 조성물은 비양성자성 용매 또는 비양성자성 용매들의 조합을 포함한다. 상기 비양성자성 용매는 어떠한 산성 수소 원자도 포함하지 않는다, 즉 상기 용매는 산소 원자 또는 질소 원자에 결합된 수소 원자를 갖지 않는다.

[0022] 상기 비양성자성 용매는 일반적으로 대기압에서 적어도 80 ℃, 바람직하게는 적어도 100 ℃ 및 특히 적어도 150 ℃의 비점을 갖는다.

[0023] 상기 비양성자성 용매는 바람직하게는 탄소, 산소, 질소 및/또는 수소 이외의 어떠한 원자도 포함하지 않으며; 특히 탄소, 산소 및/또는 수소 이외의 원자는 포함하지 않는다.

[0024] 상기 비양성자성 용매는 대개 액체 순수 물질로서 293.15 K의 온도 및 $1.0133 \cdot 10^5$ Pa의 압력(=대기압)에서 3 내지 50, 바람직하게는 4 내지 38, 특히 바람직하게는 5 내지 20 범위의 정적인 비유전율 ε_r(또한 유전상수, 유전수 또는 유전율수라고도 칭한다)를 갖는다(자유공간의 정적인 비유전율 = 1). 적합한 관련된 비양성자성 물질의 정적인 비유전율에 대한 데이터를 갖는 적합한 출처는 예를 들어 문헌[HANDBOOK of CHEMISTRY and PHYSICS, 92nd Edition (2010-2011), CRC PRESS]이다.

[0025] 한편으로 또는 추가로, 상기 비양성자성 용매는, 하기 식과 같도록 하는 한센(Hansen) 용해 공간 중의 위치를 갖는다:

[0026] [수학식 1]

[0027] $$\sqrt{4(\delta_D - 17)^2 + (\delta_P - 11)^2 + (\delta_H - 6)^2} \leq 9$$

[0028] 상기 값을 본 명세서에서 이후부터 또한 용해 거리 R_a라 칭할 것이다. 상기 3차원 한센 용해 공간 중 용해도 매개변수의 정의 및 계산은 문헌[C. M. Hansen: "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967)]에 기재되어 있다. 상기 한센 공간에서, δ_D는 런던(LONDON) 분산력을 나타내고, δ_P는 영구 쌍극자간의 데바이(Debye) 상호작용력 및 또한 유도 및 영구 쌍극자간의 키솜(Keesom) 상호작용력을 나타내고, δ_H는 특정한 상호작용력(수소 결합, 산/염기, 공여체/수용체 등)을 나타낸다. 상기 매개변수 부분들의 단위는 각각의 경우에 [$MPa^{1/2}$]이다.

[0029] 다수의 용매에 대한 상기 한센 용해도 매개변수들은 [Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook, C. M. Hansen, 2007, 2nd Edition]와 같은 표준 문헌에서 표로 작성되어 있다. 또한, 상기 용매의 화학 구조를 토대로 상기 한센 용해도 매개변수를 계산하기 위해서, 공지된 모델링 소프트웨어, 예를 들어 씨엠 한센(C.M. Hansen)에 의해 개발되고 판매된 HSPIP 3.1.14(3rd Edition)를 사용하는 것도 가능하다. 본 명세서에 사용된 상기 한센 용해도 매개변수는 실온, 약 23 ℃와 관련된다.

[0030] 예로서, 다양한 용매의 용해도 매개변수(δ_D, δ_P, δ_H) 및 수학식 1로부터 계산된 용해 거리의 각 부분을 하기 표에 나타낸다.

표 1

[0031]

다양한 용매들에 대한 한센 용해도 매개변수 및 상대적 정적 유전율 ε_r

용매	δ_D	δ_P	δ_H	R_a	ε_r (20° C에서)
DMSO	18.4	16.4	10.2	7.4	47.3
설폴란	17.8	17.4	8.7	7.1	42.7
벤조나이트릴	18.8	12.0	3.3	4.6	25.7
다이메틸 숙시네이트	16.1	7.7	8.8	4.7	7.3
메틸 벤조에이트	18.9	8.2	4.7	4.9	6.7
g-부티로락톤	18.0	16.6	7.4	6.1	41.4
아세토나이트릴	15.3	18.0	6.1	7.8	36.8
사이클로헥산온	17.8	8.4	5.1	3.2	16.1
메틸 부틸 케톤	15.3	6.1	4.1	6.3	14.5
모폴린	18.0	4.9	11.0	8.1	7.8

다이부틸 아디페이트(세티올(Cetiol) B)	16.4	4.3	5.9	6.8	3.0	
다이(2-에틸헥실) 아디페이트 (플라스토몰(Plastomoll) DOA)	16.2	4.6	7.7	6.8	2.1	
C_{10}-지방산 다이메틸아미드(애그니크(Agnique) AMD 10)	16.6	6.7	5.7	4.4	13.8	
N-메틸이미다졸	19.7	15.6	11.2	8.8	32.0	
다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르(프로글라임(Proglyme))	15.5	4.6	6.1	7.1	10.4	
N-메틸피롤리돈	16.8	2.8	6.7	8.2	32.8	

[0032] 적합한 방향족 용매는 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 에테르, 에스터(환상 에스터 포함), 아미드(환상 아미드 포함), 나이트릴, 아세탈 또는 이들의 혼합물이다.

[0033] 방향족 탄화수소의 예는 벤젠, 바이페닐, o-터페닐, m-터페닐, 나프탈렌, C_1-C_{20}-알킬-일치환된 또는 -다치환된 방향족 탄화수소, 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 도데실벤젠, 테트라데실벤젠, 헥사데실벤젠, 메틸나프탈렌, 다이아이소프로필나프탈렌, 헥실나프탈렌 또는 데실나프탈렌이다. 상기 언급한 방향족 탄화수소의 혼합물, 특히 산업적인 방향족 혼합물도 또한 적합하다.

[0034] 지방족 탄화수소의 예는 포화되거나 불포화된 C_5-C_{40}-탄화수소, 특히 C_{10}-C_{40}-탄화수소(분지되거나, 환상 또는 선형이다), 예를 들어 n-테트라데칸, n-펜타데칸, n-헥사데칸, n-헵타데칸, n-옥타데칸, n-노나데칸, n-에이코산, n-헨에이코산, n-도코산, n-트라이코산, n-테트라코산, n-펜타코산, n-헥사코산, n-헵타코산, n-옥타코산, 무기 오일 또는 고압-수소화된 무기 오일(백색 오일로서 공지됨)이다. 상기 언급한 지방족 탄화수소의 혼합물도 또한 적합하다.

[0035] 에스터의 예는 C_2-C_{40}-알칸산의 C_1-C_{40}-알킬 에스터, 방향족 카복실산과의 C_6-C_{24}-알콜의 에스터, 1 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지된 알콜과의 C_2-C_{12}-다이카복실산의 에스터, 또는 2 내지 10개의 탄소 원자 및 2 내지 6개의 하이드록실기를 갖는 폴리올과의 C_2-C_{40}-알칸산의 에스터이다.

[0036] 이들은 C_8-C_{40}-알칸산의 C_1-C_{40}-알킬 에스터 또는 C_2-C_{40}-알칸산의 C_6-C_{40}-알킬 에스터를 포함한다. 에스터의 추가의 예는 선형 C_3-C_{24}-알콜과의 선형 C_6-C_{24}-지방산의 에스터, 선형 C_6-C_{24}-지방 알콜과의 분지된 C_6-C_{13}-카복실산의 에스터, 분지된 알콜, 특히 2-에틸헥산올과의 선형 C_6-C_{24}-지방산의 에스터이다.

[0037] 3 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 알콜과의 지방산의 모노에스터가 중요하다. 상기 물질의 기는 8 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 지방산, 예를 들어 카프로산, 카프릴산, 2-에틸헥산산, 카프르산, 라우르산, 아이소트라이데칸산, 미리스트산, 팔미트산, 팔몰레산, 스테아르산, 아이소스테아르산, 올레산, 엘라이드산, 페트로셀산, 리놀레산, 리놀렌산, 엘라에오스테아르산, 아라키드산, 가돌레산, 베헨산 및 에루크산 및 또한 예를 들어 천연 지방 및 오일의 가압 해리, 로엘렌 옥소 공정으로부터의 알데하이드의 환원 또는 불포화된 지방산의 이량체화에서 수득된 이들의 산업적인 혼합물과, 알콜, 예를 들어 아이소프로필 알콜, 카프로익 알콜, 카프릴 알콜, 2-에틸헥실 알콜, 카프릭 알콜, 라우릴 알콜, 아이소트라이데실 알콜, 미리스틸 알콜, 세틸 알콜, 팔몰레일 알콜, 스테아릴 알콜, 아이소스테아릴 알콜, 올레일 알콜, 엘라이딜 알콜, 페트로셀리닐 알콜, 리노일 알콜, 리놀레닐 알콜, 엘라에오스테아릴 알콜, 아라킬 알콜, 가돌레일 알콜, 베헤닐 알콜, 에루실 알콜 및 브라시딜 알콜 및 또한 예를 들어 지방 및 오일을 기본으로 하는 산업적인 메틸 에스터 또는 로엘렌 옥소 공정으로부터의 알데하이드의 고압 수소화 및 또한 불포화된 지방 알콜의 이량체화에서 단량체로서 수득된 이들의 산업적인 혼합물과의 에스터화된 생성물로 구성된다.

[0038] 다이알킬 알칸다이오에이트의 예는 C_4-C_{32}-알칸다이오산의 다이-C_2-C_{32}-알킬 에스터, 바람직하게는 C_6-C_{16}-알칸다이오산의 다이-C_2-C_{18}-알킬 에스터이다. 특히 적합한 다이알킬 알칸다이오에이트는 다이부틸 숙시네이트, 다이부틸 아디페이트 및 다이부틸 프탈레이트, 특히 다이부틸 아디페이트이다.

[0039] 선형 및/또는 분지된 지방산과 다가 알콜(예를 들어 프로필렌 글리콜, 이량체 다이올 또는 삼량체 트라이올)과의 에스터 또는 C_6-C_{18}-지방산을 기본으로 하는 트라이글리세라이드, 예를 들어 식물성 오일이 또한 적합하다.

[0040] 에스터는 또한 환상 에스터, 예를 들어 감마-부티로락톤 및 델타-발레로락톤을 포함한다.

[0041] 아미드의 예는 N,N-다이-C_1-C_{12}-알킬-C_8-C_{22}-알킬아미드, 예를 들어 N,N-다이메틸데칸아미드 또는 N,N-다이메틸도데칸아미드이다.

[0042] 환상 아미드는 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 카프로락탐, 다이메틸에틸렌유레아 및/또는 다이메틸프로필렌유레아이다.

[0043] 에테르의 예는 다이알킬 에테르, 알킬 아릴 에테르, 다이아릴 에테르 및 폴리올 폴리에테르이다. 다이알킬 에테르는 총 12 내지 36개의 탄소 원자, 특히 12 내지 24개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지된, 대칭 또는 비대칭 다이알킬 에테르, 예를 들어 다이-n-옥틸 에테르, 다이-n-데실 에테르, 다이-n-노닐 에테르, 다이-n-운데실 에테르, 다이-n-도데실 에테르, n-헥실 n-옥틸 에테르, n-옥틸 n-데실 에테르, n-데실 n-운데실 에테르, n-운데실 n-도데실 에테르, n-헥실 n-운데실 에테르, 다이-3급-부틸 에테르, 다이아이소펜틸 에테르, 다이-3-에틸데실 에테르, 3급-부틸 n-옥틸 에테르, 아이소펜틸 n-옥틸 에테르 및 2-메틸펜틸 n-옥틸 에테르이다.

[0044] 또한 폴리올 폴리에테르, 예를 들어 다이에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르(다이글라임), 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르(프로글라임)이 바람직하다.

[0045] 글리콜 아세테이트, 예를 들어 2-메톡시에틸 아세테이트, 2-에톡시에틸 아세테이트, 2-부톡시에틸 아세테이트 및 1-메톡시-2-프로필 아세테이트의 알킬 에테르가 또한 적합하다.

[0046] 적합한 아세탈은 아니스아세탈(p-(다이메톡시메틸)아니솔)이다.

[0047] 특히 바람직한 비양성자성 용매는 다이알킬 알칸다이오에이트 및 폴리올 폴리에테르, 특히 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르이다.

[0048] 본 발명의 조성물은 적어도 하나, 특히 정확하게 하나의 이온성 액체를 포함한다.

[0049] 상기 이온성 액체의 융점은 대기압에서 100 ℃ 미만, 바람직하게는 50 ℃ 미만 및 특히 20 ℃ 미만이다.

[0050] 공지된 바와 같이, 이온성 액체는 유기 양이온 및 유기 또는 무기 음이온으로 이루어진다.

[0051] 가능한 유기 양이온은 이온성 액체에 통상적으로 사용되는 모든 양이온이다. 상기 유기 양이온은 바람직하게는 4급 암모늄, 옥소늄, 설포늄 및 포스포늄 양이온 중에서 및 또한 단일 양전하가 다수의 헤테로원자상에 비편재화된 유로늄, 티오유로늄 및 구아니디늄 양이온 중에서 선택된다.

[0052] 4급 암모늄 양이온을 사용하는 것이 특히 바람직하며 헤테로사이클릭 4급 암모늄 양이온을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

[0053] 특히, 상기 헤테로사이클릭 4급 암모늄 양이온은 피롤륨, 이미다졸륨, 1H-피라졸륨, 3H-피라졸륨, 4H-피라졸륨, 1-피라졸리늄, 2-피라졸리늄, 3-피라졸리늄, 2,3-다이하이드로이미다졸리늄, 4,5-다이하이드로이미다졸리늄, 2,5-다이하이드로이미다졸리늄, 피롤리디늄, 1,2,4-트라이아졸륨(1번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,4-트라이아졸륨(4번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,3-트라이아졸륨(1번 위치에 4급 질소 원자), 1,2,3-트라이아졸륨(4번 위치에 4급 질소 원자), 옥사졸륨, 아이속사졸륨, 티아졸륨, 아이소티아졸륨, 피리디늄, 피리다지늄, 피리미디늄, 피페리디늄, 모폴리늄, 피라지늄, 인돌륨, 퀴놀리늄, 아이소퀴놀리늄, 퀴녹살리늄 및 인돌리늄 양이온 중에서 선택된다.

[0054] 상술한 유기 양이온은, 그 자체로서 공지되고 예를 들어 하기 중에 상세히 기재된 종들이다: 독일특허출원 DE 10 2005 055 815 A, 페이지 6, 단락[0033]에서 페이지 15, 단락[0074]까지, DE 10 2005 035 103 A1, 페이지 3, 단락[0014]에서 페이지 10, 단락[0051]까지, 및 DE 103 25 050 A1, 페이지 3, 단락[0011]과 함께 페이지 2 및 3에 걸쳐 있는 단락[0006]에서 페이지 5, 단락[0020]까지. 상기 독일특허출원의 지시된 부분들은 본 발명의 보다 상세한 설명을 위해 명백히 참고로 인용된다.

[0055] 적합한 유기 양이온은 바람직하게는 하기 화학식 II의 암모늄 이온을 포함한다:

[0056] [화학식 II]

[0057] $N^+R^1R^2R^3R^4$

[0058] 상기 식에서 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, 헤테로작용기에 의해 치환될 수 있고 서로 지방족 고리 시스

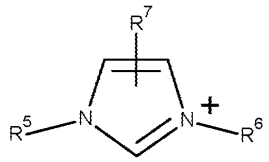
템을 형성할 수 있는 알킬 라디칼들이다.

[0059] 바람직하게 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 알킬 및/또는 하이드록시알킬이다. 특히 바람직하게 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 C_1-C_{20}-알킬 및/또는 C_1-C_{20}-하이드록시알킬이다. 매우 특히 바람직하게 R^1, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로 C_1-C_8-알킬 및/또는 C_1-C_8-하이드록시알킬이다. 예로서 테트라부틸암모늄(TBA) 또는 콜리늄(N,N,N-트라이메틸-N-하이드록시에틸암모늄)이 있다.

[0060] 추가의 바람직한 실시태양에서, R^1, R^2, R^3 및 R^4는 서로 독립적으로, 헤테로작용기에 의해 치환될 수 있고 서로 지방족 고리 시스템을 형성할 수 있는 알킬 라디칼들이다. 예로는 N,N-다이-C_1-C_{12}-피롤리디늄, 5-아자스피로[4.4]노난 또는 N,N-다이메틸피롤리디늄이 있다.

[0061] 적합한 유기 양이온은 하기 화학식 III의 이미다졸륨 이온을 추가로 포함한다:

[0062] [화학식 III]

[0063] 

[0064] 상기 식에서, R^5는 수소 또는 알킬이고, R^6은 알킬이고, R^7은 수소 또는 알킬이다. 상기 알킬 라디칼은 선형, 환상 또는 분지될 수 있다. 바람직하게 R^5는 수소 또는 C_1-C_{20}-알킬이고, R^6은 C_1-C_{20}-알킬이고, R^7은 H 또는 C_1-C_6-알킬이다. 특히 바람직하게 R^5는 수소 또는 C_1-C_6-알킬이고, R^6은 C_1-C_6-알킬이고, R^7은 H 또는 C_1-C_6-알킬이다. R^7은 바람직하게는 H 또는 메틸, 특히 H이다. 예로서 N-에틸-N'-메틸이미다졸륨(EMIM), N-메틸이미다졸륨(MEHIM), N-부틸-N'-메틸이미다졸륨(BMIM), N-에틸-N'-에틸이미다졸륨(EEIM), N-n-프로필-N1-n-프로필이미다졸륨(PPIM)이 있다.

[0065] 적합한 유기 양이온은 N-치환된 피리디늄 유도체, 예를 들어 N-알킬피리디늄을 추가로 포함하며, 이때 상기 알킬 라디칼은 바람직하게는 C_1-C_{12}-알킬 라디칼, 특히 C_1-C_6-알킬 라디칼이다.

[0066] 적합한 유기 양이온은 N,N'-이치환된 피라졸륨 유도체, 예를 들어 N,N'-다이알킬피라졸륨 유도체를 추가로 포함하며, 이때 상기 알킬 라디칼은 바람직하게는 C_1-C_{12}-알킬 라디칼, 특히 C_1-C_6-알킬 라디칼이다. 상기 다이알킬피라졸륨 유도체는 C_1-C_4-알킬에 의해 임의로 치환될 수 있다, 예를 들어 1,2,5-트라이메틸피라졸륨일 수 있다.

[0067] 적합한 유기 양이온은 구아니디늄 유도체, 예를 들어 구아니디늄, 헥사메틸구아니디늄, 아르기닌 양이온 또는 크레아티늄을 추가로 포함한다.

[0068] 상술한 유기 양이온들 중에서, 다른 무엇보다도 더 이미다졸륨 양이온, 특히 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(EMIM) 또는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 양이온(BMIM)이 사용되며, 여기에서 4급 질소는 각각의 경우에 1번 위치에 위치한다.

[0069] 가능한 무기 및 유기 음이온은 이온성 액체에 통상적으로 사용되는 모든 음이온이다. 적합한 음이온의 예는 하기 독일특허출원들에 상세히 기재되어 있다: DE 10 2005 055 815 A, 페이지 15, 단락 [0075]와 함께 페이지 2, 단락[006]에서 페이지 17, 단락[0088]까지, 및 DE 103 25 050 A1, 페이지 5, 단락[0021]과 함께 페이지 2 및 3에 걸쳐 있는 단락[0006]. 상기 독일특허출원의 지시된 부분들은 본 발명의 보다 상세한 설명을 위해 명백히 참고로 인용된다.

[0070] 예를 들어, 상기 음이온은 카복실레이트, 설포네이트, 설페이트, 포스포네이트, 포스페이트, 할로겐, 비스(트라이플루오로설포닐)이미드, 알루미늄 테트라클로라이드, 인 플루오라이드(예를 들어 인 헥사플루오라이드) 또는 다이시안이미드, 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0071] 바람직한 음이온은 카복실레이트, 설페이트, 알킬설포네이트, 할라이드(예를 들어 요오다이드 또는 클로라이

드), 포스포네이트, 포스페이트, 비스(트라이플루오로설포닐)이미드 또는 다이시안이미드(2-시아노구아니딘)이다. 카복실레이트, 설페이트 및 알킬설포네이트, 특히 알킬카복실레이트, 폴리에테르-포함 카복실레이트, 알킬설페이트 및 알킬설포네이트가 특히 바람직하다.

[0072] 적합한 카복실레이트는 C_1-C_{30}-알킬카복실레이트, 폴리에테르-포함 카복실레이트, 아릴카복실레이트 및 폴리카복실레이트이다.

[0073] 알킬카복실레이트는 예를 들어 아세테이트, 프로피오네이트, 헥사노에이트, 2-에틸헥사노에이트, 헵타노에이트, 옥타노에이트, 아이소노나노에이트, 데카노에이트, 라우레이트, 올리에이트, 팔미테이트, 스테아레이트 또는 옥타데카노에이트이다.

[0074] 바람직한 폴리에테르-포함 카복실레이트는 하기 화학식에 상응한다:

[0075] $R^aO(CH_2CH_2O)_nCH_2CO_2^-$

[0076] 상기 식에서 n은 0 내지 3의 정수이고 R^a는 C_1-C_{14}-알킬 또는 $CH_2CO_2^-$이다. 적합한 예는 [2-(2-메톡시에톡시)에톡시] 아세테이트이다.

[0077] 바람직한 폴리카복실레이트는 2 내지 32개의 탄소 원자를 갖는 지방족 다이카복실레이트 및 트라이카복실레이트, 예를 들어 아코니트산, 아디프산, 시트르산, 퓨마르산, 글루타르산, 옥소글루타르산, 말레산, 말산, 말론산, 옥살산, 세바크산, 숙신산, 타타르산의 음이온이다.

[0078] 바람직한 아릴카복실레이트는 벤조산, 신남산 또는 히푸르산의 음이온이다.

[0079] 적합한 알킬설포네이트는 C_1-C_{20}-알킬설포네이트, 특히 C_1-C_{10}-알킬설포네이트, 예를 들어 에탄설포네이트 또는 옥탄설포네이트이다.

[0080] 적합한 설페이트는 R^c-OSO_3^-의 설페이트이고, 이때 R^c는 C_1-C_{18}-알킬 또는 C_6-C_{12}-아릴, 바람직하게는 C_1-C_8-알킬이다. 적합한 예는 에틸설페이트이다.

[0081] 적합한 포스페이트는 C_1-C_{10}-다이알킬포스페이트, 예를 들어 다이메틸포스페이트 또는 다이부틸포스페이트이다.

[0082] 적합한 할라이드는 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 바람직하게는 클로라이드이다.

[0083] 유리-라디칼 중합성, 올레핀형으로 불포화된 산의 음이온, 바람직하게는 비닐기를 포함하는 유리-라디칼 중합성 산의 음이온이 추가로 가능하다.

[0084] 특히 적합한 음이온의 예는 아크릴산, 메트아크릴산, 에트아크릴산, 클로로아크릴산, 시아노아크릴산, 비닐아세트산, 비닐포스폰산, 비닐설폰산 및 비닐벤젠-2-, -3- 및 -4-설폰산, 특히 아크릴산 및 메트아크릴산의 음이온이다.

[0085] 상기 이온성 액체를 공지된 방법에 의해, 예를 들어 문헌[Wasserscheid and Welton, Ionic liquids in synthesis, 2nd Edition, 2007, Wiley-VCH], 또는 WO 2008/135482에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.

[0086] 상기 이온성 액체는 특정한 양이온과 특정한 음이온과의 조합이 바람직하지 못한 화학 반응 또는 물리적 상 변환, 예를 들어 침전물의 형성 또는 상 분리(그러나 당해 분야의 숙련가는 이를 쉽게 예측할 수 있으며 따라서, 임의로 약간의 진상확인 실험의 도움으로, 그의 일반적인 기술적 지식을 토대로 피할 수 있다)를 유도하지 않는 한, 상술한 유기 양이온 및 유기 또는 무기 음이온의 임의의 조합으로 구성될 수 있다.

[0087] 특히 적합한 이온성 액체는 테트라부틸암모늄 스테아레이트, 테트라부틸암모늄 [2-(2-메톡시에톡시)에톡시]아세테이트, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 클로라이드 (EMIM Cl, 예를 들어 바시오닉스(Basionics) ST 80), N-부틸-N'-메틸이미다졸륨 클로라이드 (BMIM Cl, 예를 들어 바시오닉스 ST 70), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 티오시아네이트 (EMIM SCN, 예를 들어 바시오닉스 VS 01), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (EMIM BF_4, 예를 들어 바시오닉스 EE 03), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 아세테이트 (EMIM OAc, 예를 들어 바시오닉스 BC 01), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 아이소노나노에이트, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 옥타노에이트, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 메탄설포네이트 (EMIM $MeSO_3$, 예를 들어 바시오닉스 ST 35), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 다이시안아미드 (EMIM DCA, 예를 들어 바시오닉스 VS 03), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 다이에틸포스페이트 (EMIM DEP, 예를 들어

바시오닉스 LQ 11), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨트라이플루오로메탄설포네이트 (EMIM Otf, 예를 들어 바시오닉스 VS 11), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 비스(트라이플루오로메탄설포닐)이미드 (EMIM TFSI, 예를 들어 바시오닉스 HP 01), 트리스(2-하이드록시에틸)메틸암모늄 메틸설페이트 (MTEOA MeOSO3, 예를 들어 바시오닉스 FS 01), N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 다이부틸포스페이트, N-에틸-N'-메틸이미다졸륨 에틸설페이트 (EMIM $EtOSO_3$, 예를 들어 바시오닉스 LQ 01), N-부틸-N'-메틸이미다졸륨 아세테이트 (BMIM 아세테이트, 예를 들어 바시오닉스 BC02), N-에틸-N'-에틸이미다졸륨 프로피오네이트, N-프로필-N'-프로필이미다졸륨 아세테이트, 콜리늄 옥타노에이트 및 콜리늄 포메이트이다.

[0088] 본 발명의 조성물은 바람직하게는 상기 성분 a), b) 및 c)의 전체 중량을 기준으로, 적어도 20 중량%, 특히 적어도 30 중량%, 대개는 30 내지 60 중량%, 예를 들어 40 내지 55 중량%의 상기 유리-라디칼 중합용 억제제를 포함한다.

[0089] 본 발명의 조성물 중의 비양성자성 용매 및 이온성 액체의 중량비는 바람직하게는 100:1 내지 1:10, 특히 90:10 내지 60:40의 범위이다. 85:15 내지 75:25의 비양성자성 용매 대 이온성 액체의 비가 매우 특히 바람직하다.

[0090] 상기 비양성자성 용매 및 이온성 액체의 조합에 대한 페노티아진의 용해도는 적어도 대략 그의 중량 평균 용해도만큼 높다. 상기 중량 평균 용해도는 상기 비양성자성 용매에 대한 페노티아진의 용해도에 상기 용매 조합 중의 상기 비양성자성 용매의 중량 비율을 곱하고 상기 이온성 액체에 대한 페노티아진의 용해도에 상기 용매 조합 중의 상기 이온성 액체의 중량 비율을 곱하고 그 결과를 더하여 계산할 수 있다. 일부의 경우에, 유리하게는 용해도-증가 효과가 존재하며, 이때 실제 용해도는 상기 중량 평균 용해도보다 높다.

[0091] 더욱 또한, 상기 성분 b), c) 및 페노티아진의 조합은 오직 성분 c) 중의 페노티아진의 용액보다 더 낮은 점도를 갖는다. 이는 유리-라디칼 중합 개시시 상기 조합을 단량체에 혼합시킬 때 특히 유리하다.

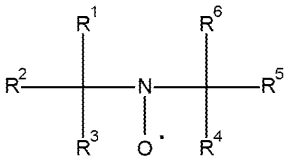
[0092] 본 발명의 조성물의 제조를, 예를 들어 상술한 성분 a), b) 및 c)를 서로 혼합하고 이어서 생성 혼합물을 균질화함으로써 수행할 수 있다. 방법의 관점으로부터, 상기 제조 공정을 액체들 또는 액체와 고체의 혼합에 대해 통상적이고 공지된 장치, 예를 들어 교반식 용기, 압출기, 울트라튜랙스(Ultraturrax), 인라인 용해기, 균질화 노즐 또는 역류 믹서를 사용하여 수행할 수 있다.

[0093] 상기 조성물은 추가의 억제제, 예를 들어 페놀계 억제제, 예를 들어 4-메톡시페놀, 4-3급-부틸카테콜, 하이드로퀴논 또는 2,6-다이-3급-부틸-4-메틸페놀(케로비트(Kerobit) BHT), N-옥실 화합물, 예를 들어 2,2,6,6-테트라메틸피페라진-1-옥실(TEMPO), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페라진-1-옥실(HO-TEMPO) 및 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페라진-1-옥실(옥소-TEMPO), 방향족 아민, 예를 들어 다이페닐아민, 파라-페닐렌다이아민 또는 파라-페닐렌다이아민 유도체, 예를 들어 N,N'-다이-2급-부틸-파라-페닐렌다이아민(케로비트 BPD), 또는 유기 나이트로소 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0094] 가능한 나이트록실 라디칼(또한 N-옥실 라디칼이라 칭한다)은 특히 α 탄소 원자상에 수소 원자를 갖지 않는 2급 아민으로부터 유도되는 것들(즉 상기 N-옥실기가 상응하는 2급 아미노기로부터 유도된다)이다. 이들 중에서, EP-A 135280, 보다 이른 출원 DE-A 19651307, US-A 5,322,912, US-A 5,412,047, US-A 4,581,429, DE-A 1618141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960, 보다 이른 출원 DE-A 19602539, EP-A 765856 및 JP-A 5/320217에 언급된 N-옥실 라디칼들이 특히 적합하다.

[0095] 2급 아민으로부터 유도된 상기 유형의 적합한 안정한 N-옥실 라디칼은 예를 들어 하기 화학식 IV의 라디칼들이다:

[0096] [화학식 IV]

[0097] 

[0098] 상기 식에서,

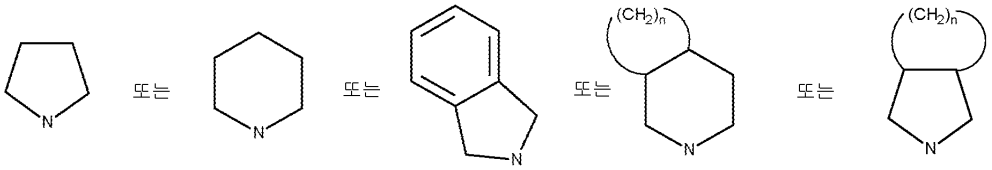
[0099] R^1, R^2, R^5 및 R^6은 동일하거나 상이한 직쇄 또는 분지된, 임의로 치환된 알킬기이고,

[0100] R^3 및 R^4는 동일하거나 상이한 직쇄 또는 분지된, 임의로 치환된 알킬기이거나 또는

[0101] R^3CNCR^4는 임의로 치환된 환상 구조이다.

[0102] 적합한 화합물 IV는 특히 EP-A 135 280, 보다 이른 출원 DE-A 19651307, US-A 5,322,912, US-A 5,412,047, US-A 4,581,429, DE-A 16 18 141, CN-A 1052847, US-A 4,670,131, US-A 5,322,960 및 보다 이른 출원 DE-A 19602539에 언급된 것들이다.

[0103] 이들의 예는 상기 화학식 IV에서 R^1, R^2, R^5 및 R^6이 (동일하거나 상이한) C_1-C_4-알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸 또는 3급-부틸, 선형 또는 분지된 펜틸, 페닐 또는 그의 치환기이고 R^3 및 R^4가 (동일하거나 상이한) C_1-C_4-알킬기, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸 또는 3급-부틸, 선형 또는 분지된 펜틸, 그의 치환기이거나 또는 CNC와 함께 하기 환상 구조(이 유형의 치환된 환상 구조 포함)인 안정한 N-옥실 라디칼이다:

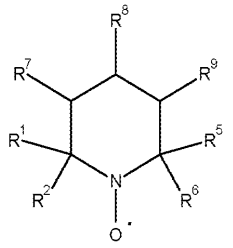
[0104] 

[0105] (여기에서 n은 1 내지 10(흔히는 1 내지 6)의 정수이다). 예시적인 예는 2,2,6,6-테트라메틸-1-옥실피페리딘, 2,2,5,5-테트라메틸-1-옥실피롤리딘 및 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸-1-옥실피페리딘이다.

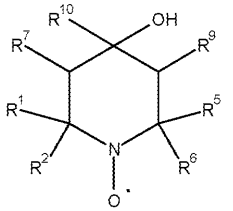
[0106] 상기 N-옥실 라디칼(IV)을 산화에 의해, 예를 들어 과산화 수소를 사용하여 상기 상응하는 2급 아민으로부터 제조할 수 있다. 일반적으로, 상기 라디칼을 순수한 물질로서 제조할 수 있다.

[0107] 적합한 N-옥실 라디칼(IV)은 특히 하기 화학식 V 내지 XII의 피페리딘- 또는 피롤리딘-N-옥실 및 다이-N-옥실을 포함한다:

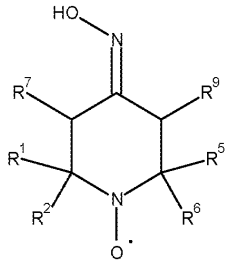
[0108] [화학식 V]

[0109] 

[0110] [화학식 VI]

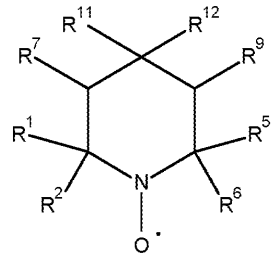
[0111] 

[0112] [화학식 VII]



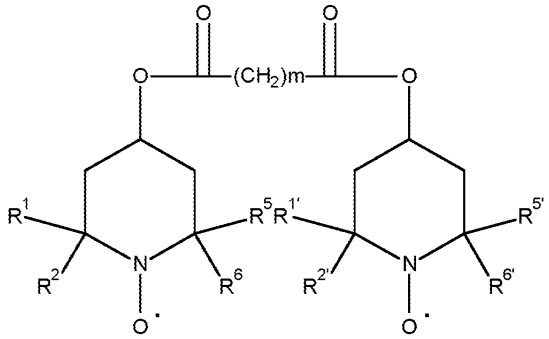
[0113]

[0114] [화학식 VIII]



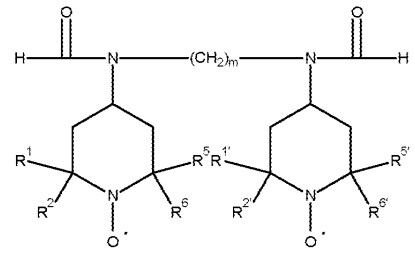
[0115]

[0116] [화학식 IX]



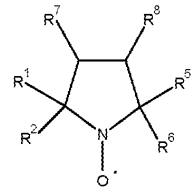
[0117]

[0118] [화학식 X]



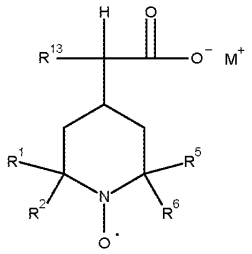
[0119]

[0120] [화학식 XI]



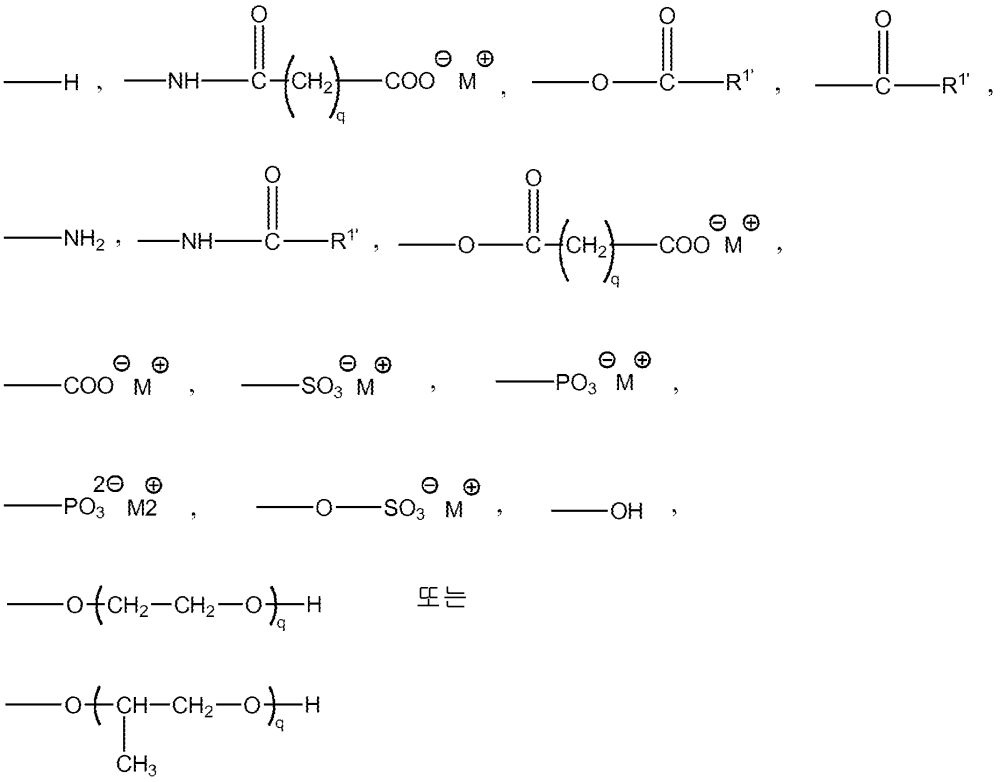
[0121]

[0122] [화학식 XII]



[0123]

[0124] 상기 식들에서 m은 2 내지 10이고, R^7, R^8, R^9는 서로 독립적으로



[0125]

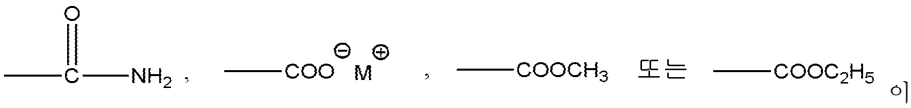
[0126] 이고,

[0127] $M^{\oplus}$는 수소 이온 또는 알칼리 금속 이온이고,

[0128] q는 1 내지 10의 정수이고,

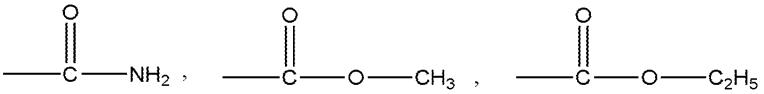
[0129] R^1, R^2, R^5, R^6은 서로 독립적으로 및 R^1, R^2, R^5, R^6과 독립적으로 R^1과 동일한 기이고,

[0130] R^{10}은 C_1-C_4-알킬, $-CH=CH_2$, $-C\equiv CH$, $-CN$,

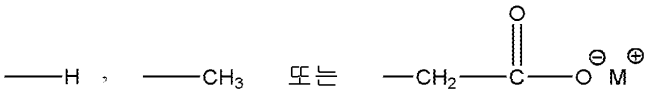
[0131]  이고,

[0132] R^{11}은 적어도 하나의 1급, 2급(예를 들어 $-NHR^1$) 또는 3급 아미노기(예를 들어 $-NR^1R^2$) 또는 적어도 하나의 암모늄기 $N^{\oplus}R^{14}R^{15}R^{16}X^{\ominus}$(여기에서 $X^{\ominus}$ = $F^{\ominus}$, $Cl^{\ominus}$, $Br^{\ominus}$, $HSO_4^{\ominus}$, $SO_4^{2\ominus}$, $H_2PO_4^{\ominus}$, $HPO_4^{2\ominus}$ 또는 $PO_4^{3\ominus}$이고, R^{14}, R^{15}, R^{16}은 서로 독립적으로 유기 라디칼이다(예를 들어 서로 독립적으로, 및 R^1과 독립적으로, R^1과 동일한 기이다))를 갖는 유기 라디칼이고,

[0133] R^{12}는, R^{11}과 독립적으로, R^{11}과 동일한 기 또는 -H, -OH, C_1-C_4-알킬,

[0134] $COO^{\ominus}M^{\oplus}$, -C≡CH, , 또는 하이드록시-치환된 C_1-C_4-알킬(예를 들어 하이드록시에틸 또는 하이드록시프로필)이거나, 또는

[0135] R^{11}, R^{12}는 함께 카보닐기의 산소이고,

[0136] R^{13}은  이다.

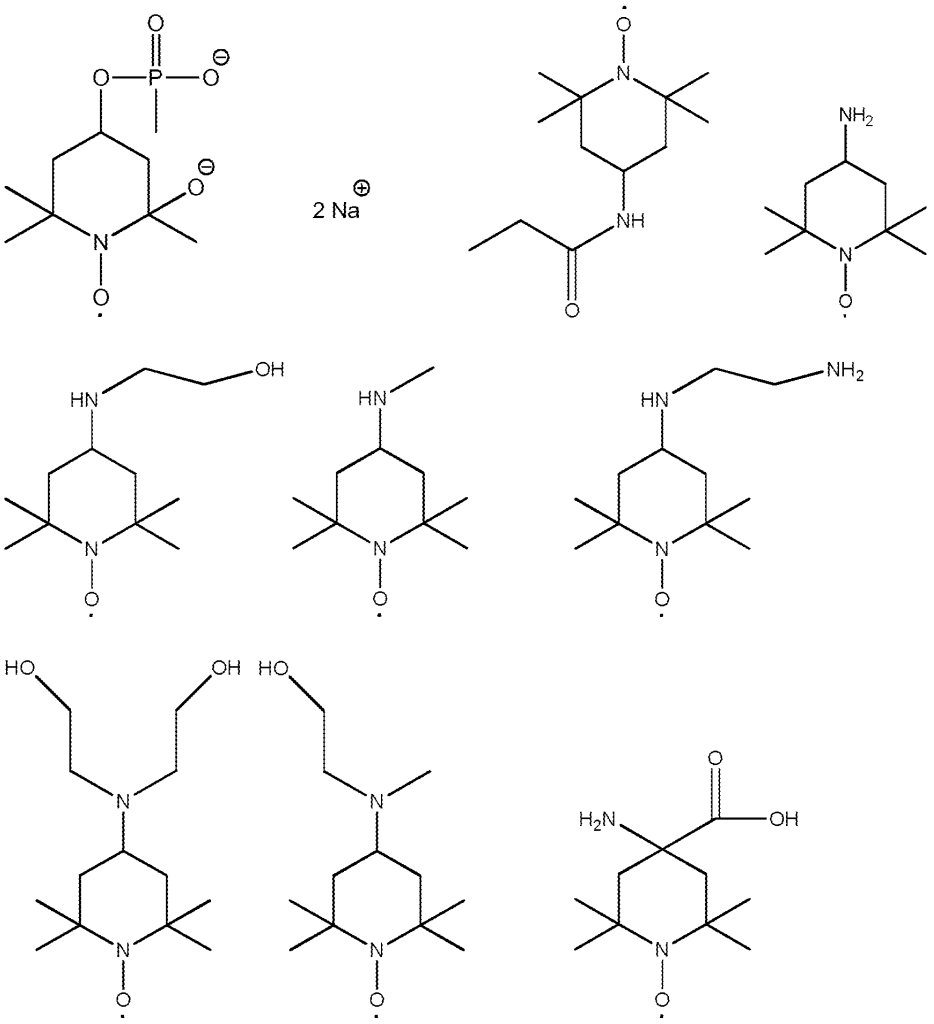
[0137] $R^1 = R^2 = R^5 = R^6 = R^{1'} = R^{2'} = R^{5'} = R^{6'} = -CH_3$ 이 바람직하다.

[0138] 적합한 N-옥실 라디칼의 예시적인 예로 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-옥실피페리딘, 4-하이드록시-2,6-다이페닐-2,6-다이메틸-1-옥실피페리딘, 4-카복시-2,2,6,6-테트라메틸-1-옥실피페리딘, 4-카복시-2,6-다이페닐-2,6-다이메틸-1-옥실피페리딘, 3-카복시-2,2,5,5-테트라메틸-1-옥실피롤리딘, 3-카복시-2,5-다이페닐-2,5-다이메틸-1-옥실피롤리딘, 4-아세틸-2,2,6,6-테트라메틸-1-옥실피페리딘, N,N'-비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-N,N'-비스폼일-1,6-다이아미노헥산 및 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디페이트를 들 수 있다.

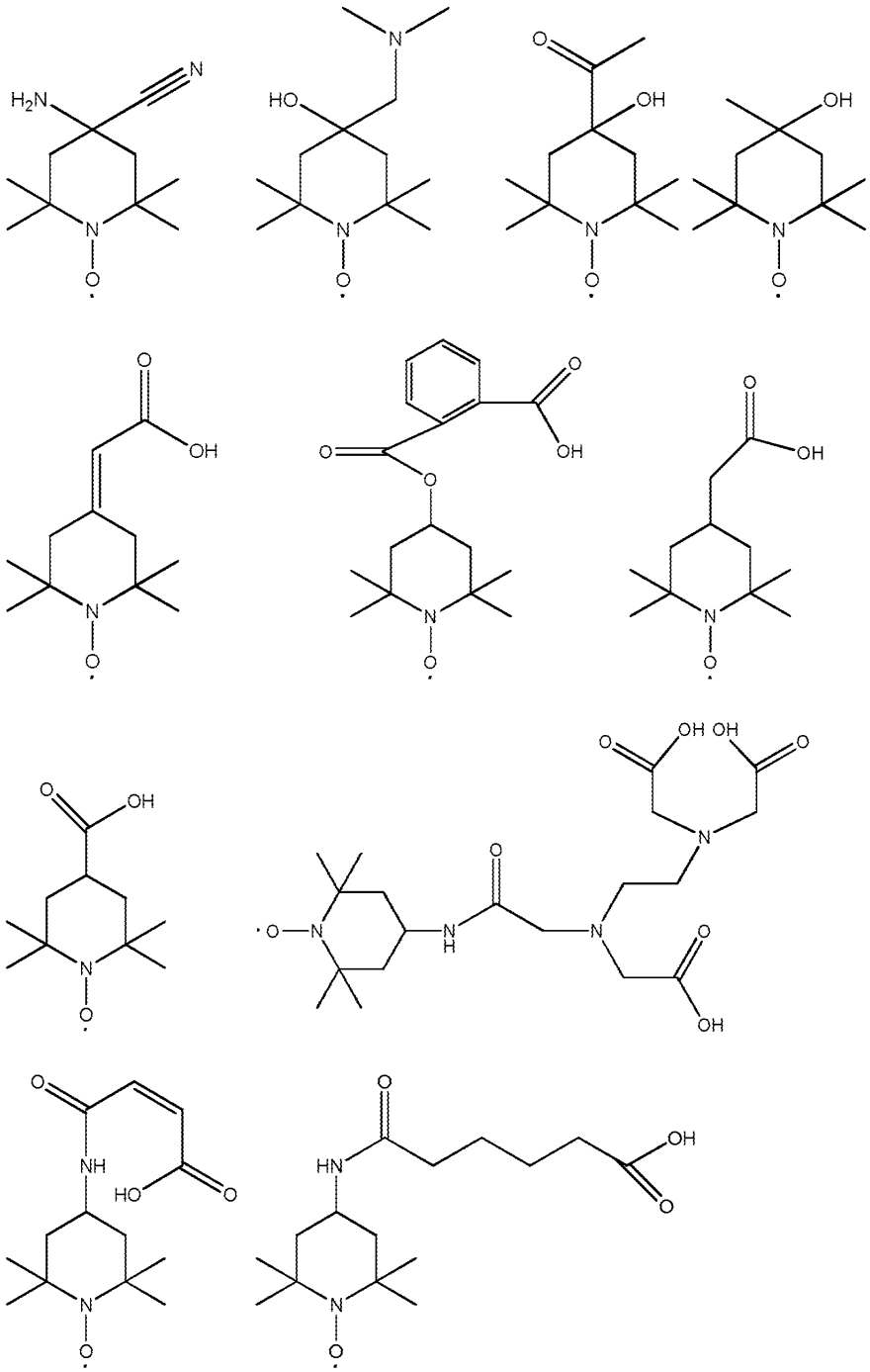
[0139] 3-카복시-2,2,5,5-테트라메틸-1-옥실피롤리딘의 제조는 예를 들어 문헌[Romanelli, M.; Ottaviani, M.F.; Martini, G.; Kevan, L., JPCH J: Phys. Chem., EN, 93, 1, 1989, pp. 317-322]에 기재되어 있다.

[0140] 화합물 IX 및 X를 US-A 4665185(예를 들어 실시예 7) 및 DE-A 19510184에 기재된 바와 같이 수득할 수 있다.

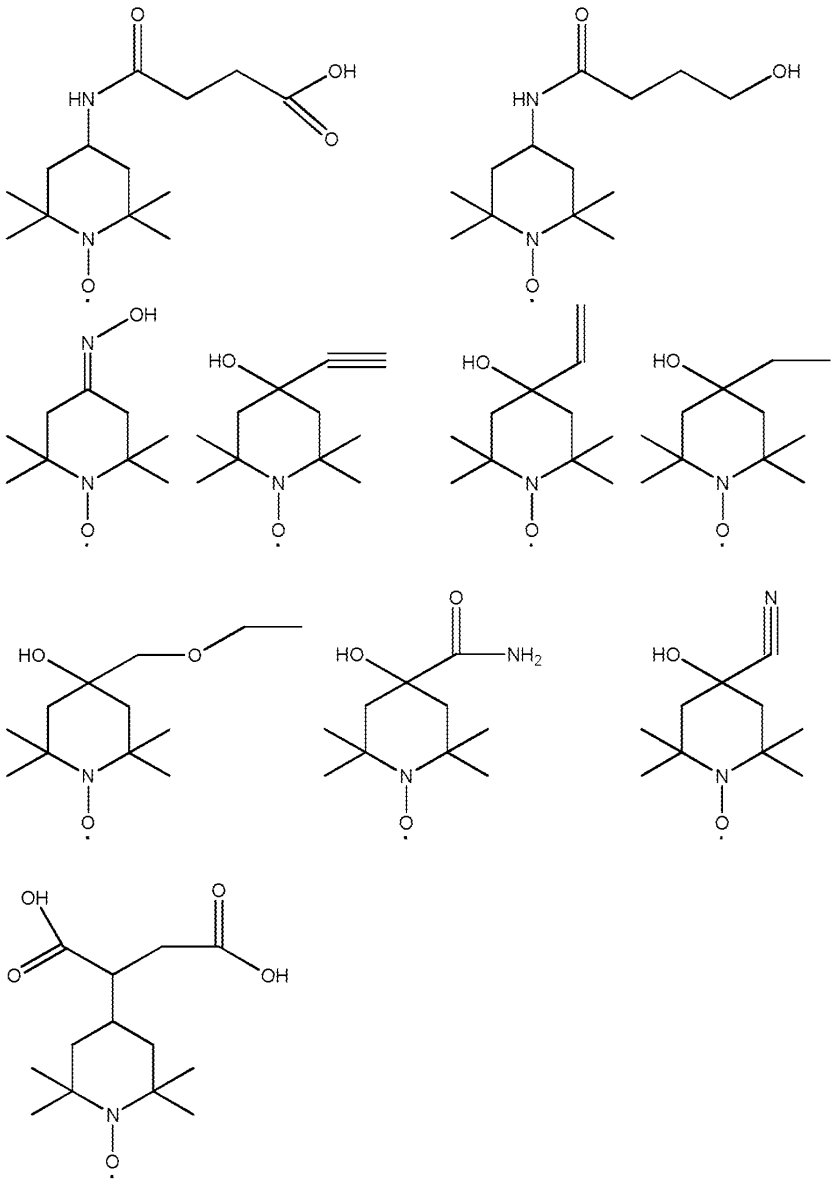
[0141] 추가의 적합한 예시적인 예는 하기와 같다:



[0142]



[0143]

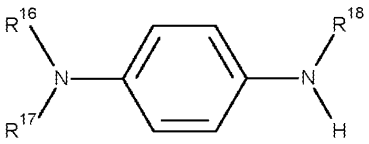


[0144]

[0145] 적합한 유기 나이트로소 화합물은 예를 들어 N-나이트로소아릴아민 또는 방향족 고리의 탄소 원자에 직접 결합된 나이트로소기를 갖는 나이트로소 화합물이다. 언급할 수 있는 예는 나이트로소페놀, 예를 들어 4-나이트로소페놀, 나이트로소나프톨, 예를 들어 2-나이트로소-1-나프톨, 나이트로소벤젠, N-나이트로소-N-메틸유레아, 나이트로소-N,N-다이알킬아닐린(여기에서 알킬은 메틸, 에틸, 프로필 및/또는 부틸이다), N-나이트로소다이페닐아민, N-나이트로소페닐나프틸아민, 4-나이트로소다이나프틸아민 및 p-나이트로소다이페닐아민이다.

[0146] 적합한 p-페닐렌다이아민은 하기 화학식 XIII의 화합물들이다:

[0147] [화학식 XIII]



[0148]

[0149] 상기 식에서,

[0150] R^{16}, R^{17}, R^{18}은 서로 독립적으로 20개 이하의 탄소 원자, 또는 수소를 갖는 알킬, 아릴, 알크아릴 또는 아르알킬이다.

[0151] 특히 적합한 화합물 XIII은 R^{16}, R^{17}, R^{18}이 서로 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 아이소부틸, 2급-부틸, n-부틸, 펜틸, 페닐 또는 나프틸인 화합물들이다. 적합한 화합물 XIII의 예로서 N,N'-비스-2급-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-아이소프로필페닐렌다이아민, N-나프틸-N'-2급-부틸-p-페닐렌다이아민, N,N,N'-트라이메틸-p-페닐렌다이아민, N,N,N'-트라이에틸-p-페닐렌다이아민, N,N-다이메틸-p-페닐렌다이아민, N,N-다이에틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N',N'-다이메틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N',N'-다이에틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N',N'-다이프로필-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N',N'-다이-n-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N',N'-다이-2급-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-메틸-N'-에틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-메틸-N'-프로필-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-메틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-에틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-프로필-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-아이소프로필-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-아이소부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-2급-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-3급-부틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-n-펜틸-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-n-헥실-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-(1-메틸헥실)-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-(1,3-다이메틸부틸)-p-페닐렌다이아민, N-페닐-N'-(1,4-다이메틸펜틸)-p-페닐렌다이아민 및 p-페닐렌다이아민을 들 수 있다.

[0152] 페노티아진 외에 상기 언급한 모든 다양한 중합 억제제들의 혼합물을 사용하는 것도 또한 물론 가능하다.

[0153] 이들 추가의 구성성분들의 유형 및 양은 상기 조성물이 사용되는 목적에 따라 변한다.

[0154] 본 발명의 조성물을 유리-라디칼 중합에 대한 유리-라디칼 중합성 단량체의 안정화에 사용한다.

[0155] 유리-라디칼 중합성 단량체는 예를 들어 하기 화학식 XIV의 비닐 단량체이다:

[0156] [화학식 XIV]

[0157] $[CH_2=C(Y)-]_n-X$

[0158] 상기 식에서 X는 수소 원자, 할로겐 원자, 카복실기, 설폰산기($-SO_3H$), 포스폰산기($-PO_3H_2$), 실란기($-SiH_3$) 또는 1가 내지 10가, 바람직하게는 1가 내지 6가 및 보다 바람직하게는 1가 내지 3가의 유기 또는 금속-유기 라디칼이고, Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 나이트릴기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬기 또는 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 아릴기이다.

[0159] 상기 화학식 XIV에서, 지수 n은 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 6, 보다 바람직하게는 1 내지 3의 정수이다. 특히 n은 1이다.

[0160] 상기 라디칼 X는 수소 원자, 할로겐 원자, 카복실기, 설폰산기($-SO_3H$), 포스폰산기($-PO_3H_2$), 실란기($-SiH_3$) 또는 1가 내지 10가, 바람직하게는 1가 내지 6가 및 보다 바람직하게는 1가 내지 3가의 유기 또는 금속-유기 라디칼이다. 특히, 상기 라디칼은 1가 유기 라디칼이다.

[0161] 본 발명의 목적을 위해서, 유기 라디칼은 적어도 하나의 탄소 원자를 포함하는 라디칼이다.

[0162] 본 발명의 목적을 위해서, 금속-유기 라디칼은 적어도 하나의 탄소 원자 및 또한 적어도 하나의 규소 원자 및/또는 적어도 하나의 붕소 원자, 특히 적어도 하나의 규소 원자를 포함하는 라디칼이다.

[0163] 상기 유기 라디칼 및 금속-유기 라디칼은 저 분자량, 올리고머성 또는 중합체성일 수 있다. "저 분자량"은 관련된 라디칼이 하나의 구조 단위 또는 2개의 동일하거나 상이한 구조 단위로 구성됨을 의미한다. "올리고머성"은 관련된 라디칼이 2 내지 12개의 동일하거나 상이한 구조 단위로 구성됨을 의미한다. "중합체성"은 관련된 라디칼이 12개 초과의 동일하거나 상이한 구조 단위로 구성됨을 의미한다.

[0164] 상기 유기 라디칼 및 금속-유기 라디칼의 구조 단위는 적어도 하나의 헤테로원자, 바람직하게는 산소, 황, 질소, 인, 불소, 염소 및 브롬, 보다 바람직하게는 산소, 황 및 인, 특히 산소로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0165] 상기 화학식 XIV의 비닐 단량체에서, n이 1이고 X가 수소 원자, 할로겐 원자, 설폰산기, 포스폰산기, 실란기($-SiH_3$) 또는 1가의 유기 또는 금속-유기 라디칼인 것이 특히 바람직하다. 상기 유형의 단량체를 또한 보다 좁은 의미로 비닐 단량체라 칭한다(문헌[Rompp Online 2007, "Vinylmonomere"]을 참조하시오).

[0166] 매우 적합한 할로겐 원자 X의 예는 불소, 염소 및 브롬, 특히 염소이다.

[0167] 매우 적합한 1가 유기 라디칼 X의 예는 알킬 라디칼 R(바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 10 및 특히 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다), 사이클로알킬 라디칼 R(바람직하게는 3 내지 10, 보다 바람직하게는 4 내지 8 및 특히 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는다), 아릴 라디칼 R(바람직하게는 6 내지 22, 보다 바람직하게는 6 내지 16 및 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다), 알킬, 사이클로알킬 및 아릴 에테르 라디칼(-OR)(이때 상기 라디칼 R은 바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R로 이루어지는 그룹 중에서 선택된다), 나이트릴기(-CN), 카복실기(-COOH), 카복실알킬 에스터 라디칼(-O-CO-R 또는 -CO-O-R)(바람직하게는 상기 알킬 라디칼 R 중에 1 내지 10, 보다 바람직하게는 1 내지 8 및 특히 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다), 카복실사이클로알킬 에스터 라디칼(-O-CO-R 또는 -CO-O-R)(바람직하게는 상기 사이클로알킬 라디칼 R 중에 3 내지 10, 보다 바람직하게는 4 내지 8 및 특히 5 또는 6개의 탄소 원자를 갖는다), 카복실아릴 에스터 라디칼(-O-CO-R 또는 -CO-O-R)(바람직하게는 상기 아릴 라디칼 R 중에 6 내지 22, 보다 바람직하게는 6 내지 16 및 특히 6 내지 10개의 탄소 원자를 갖는다), 카복실아미드 라디칼(-CO-NH_2), 카복실아미드 라디칼(-CO-NRH 또는 -CO-NR_2)(바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 라디칼 R에 의해 질소상에서 치환되며, 이때 2개의 라디칼 R은 또한 서로에 대해 환상으로 결합될 수 있다), 카복실아미드 라디칼(-NR-CO-R)(이때 상기 라디칼 R은 바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R 및 수소 원자로 이루어지는 그룹 중에서 선택되거나, 또는 상기 2개의 라디칼 R이 바람직하게는 4-, 5- 또는 6-원 고리를 형성하도록 서로에 대해 환상으로 결합된다) 및 아미노 라디칼(-NHR 또는 -NR_2)(바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R로 이루어지는 그룹 중에서 선택된 적어도 하나의 라디칼 R에 의해 질소상에서 치환되며, 이때 2개의 라디칼 R은 또한 서로에 대해 환상으로 결합될 수 있고 이때 상기 라디칼 R은 치환되거나 비치환될 수 있다)이다.

[0168] 상기 치환된 라디칼 R에 매우 적합한 치환체의 예는 할로겐 원자, 바람직하게는 불소, 염소 및 브롬, 특히 불소 및 염소, 나이트릴기, 나이트로기, 카복실기, 설폰산기, 에테르 라디칼(-OR), 에스터 라디칼(-O-CO-R 또는 -CO-O-R), 카복실아미드 라디칼(-NH-CO-R) 및 아미노 라디칼(-NHR 또는 -NR_2), 특히 카복실기 및 설폰산기이다. 여기에서, 상기 라디칼 R은 상기에 나타낸 의미를 갖는다.

[0169] 매우 적합한 1가 금속-유기 라디칼 X의 예는 실릴 라디칼(-SiH_2R, -$SiHR_2$ 또는 -SiR_3)(이때 상기 라디칼 R은 바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R로 이루어지는 그룹 중에서 선택되며, 이때 2 또는 3개의 라디칼 R은 또한 서로에 대해 환상으로 결합될 수 있다), 및 실릴 에테르 라디칼(-SiH_2(OR), -SiH$(OR)_2$, -Si$(OR)_3$, -SiHR(OR), -SiR_2(OR), 또는 -SiR$(OR)_2$)(이때 상기 라디칼 R은 바람직하게는 상기 언급한 알킬 라디칼 R, 사이클로알킬 라디칼 및 아릴 라디칼 R로 이루어지는 그룹 중에서 선택되며, 이때 2 또는 3개의 라디칼 R은 또한 서로에 대해 환상으로 결합될 수 있다)이며, 이때 이들 실릴 라디칼 및 실릴 에테르 라디칼 X는 또한 산소 원자를 통해 비닐기에 결합될 수 있다.

[0170] 상기 화학식 XIV에서, 변수 Y는 수소 원자, 할로겐 원자, 나이트릴기, 1 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 알킬기, 3 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 사이클로알킬기, 또는 6 내지 22개의 탄소 원자를 갖는 아릴기, 바람직하게는 수소 원자, 할로겐 원자, 나이트릴기, 메틸기 또는 에틸기, 특히 수소 원자 또는 메틸기이다.

[0171] 매우 적합한 비닐 단량체 XIV는 1-올레핀, 비닐 할라이드, 비닐방향족, 비닐 에테르, 비닐 에스터, 비닐아미드, 비닐실란, 비닐 실릴 에테르, 비닐실록산, 비닐아민, 비닐아미드, 비닐설폰산, 비닐포스폰산, 비닐카복실산, 비닐방향족설폰산, 아크릴산, 아크릴 에스터, 아크릴아미드, 아크릴로나이트릴, 알릴 에테르 및 알릴 에스터의 화합물 부류로부터 나온다.

[0172] 특히 매우 적합한 비닐 단량체 XIV는 1-올레핀, 비닐 할라이드, 비닐방향족, 비닐 에테르, 비닐 에스터, 비닐아미드, 비닐설폰산, 비닐포스폰산, 비닐카복실산, 비닐방향족설폰산, 아크릴산, 아크릴 에스터, 아크릴아미드 및 아크릴로나이트릴의 화합물 부류로부터 나온다.

[0173] 특히 매우 적합한 1-올레핀의 예는 에틸렌, 프로펜, 1-부텐, 1-펜텐 및 1-헥센이다.

[0174] 특히 매우 적합한 비닐 할라이드의 예는 비닐 플루오라이드, 비닐 클로라이드 및 비닐 브로마이드이다.

[0175] 특히 매우 적합한 비닐방향족의 예는 스타이렌 및 알파-메틸스타이렌이다.

[0176] 특히 매우 적합한 비닐 에테르의 예는 비닐 메틸 에테르, 비닐 에틸 에테르, 비닐 프로필 에테르 및 비닐 부틸

에테르이다.

[0177] 특히 매우 적합한 비닐 에스터의 예는 비닐 아세테이트 및 비닐 프로피오네이트이다.

[0178] 특히 매우 적합한 비닐아미드의 예는 N-비닐폼아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐피롤리돈 및 N-비닐카프로락탐이다.

[0179] 특히 매우 적합한 비닐카복실산의 일례는 비닐아세트산이다.

[0180] 특히 매우 적합한 비닐방향족설폰산의 예는 비닐벤젠-2-, -3- 및 -4-설폰산이다.

[0181] 특히 매우 적합한 아크릴산의 예는 아크릴산, 메트아크릴산, 에트아크릴산, 클로로아크릴산 및 시아노아크릴산, 특히 아크릴산 및 메트아크릴산이다.

[0182] 특히 매우 적합한 아크릴산 에스터의 예는 메틸, 에틸, 프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, 1,1-다이에틸부틸, 2-에틸헥실, 1,1-다이에틸프로필, 1-메틸-1-에틸프로필, 1-메틸-1-에틸부틸, 1,1-다이메틸부틸, 1,1-다이메틸프로필 및 3급-부틸 아크릴레이트 및 메트아크릴레이트, 바람직하게는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트(NBA), 아이소부틸 아크릴레이트(IBA), 3급-부틸 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트(EHA), 하이드록시알킬 아크릴레이트, 예를 들어 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, 2-하이드록시프로필 아크릴레이트, 4-하이드록시부틸 아크릴레이트 및 2-하이드록시에틸 메트아크릴레이트 및 2-하이드록시프로필 메트아크릴레이트, 3급-부틸 메트아크릴레이트(TBMA) 및 2-에틸헥실 메트아크릴레이트(MEHA)이다.

[0183] 특히 매우 적합한 아크릴아미드의 예는 아크릴아미드 및 메트아크릴아미드이다.

[0184] 특히 매우 적합한 아크릴로나이트릴의 예는 아크릴로나이트릴 및 메트아크릴로나이트릴이다.

[0185] 본 발명은 또한 유리-라디칼 중합의 즉시 중단 방법을 제공하며, 여기에서 본 발명의 조성물을 유리-라디칼 중합 시스템에 가한다.

[0186] 본 발명의 조성물을 바람직하게는 용기 중에서 유리-라디칼 중합성 단량체의 조절되지 않은 유리-라디칼 중합의 억제 방법에 사용한다. 조절되지 않은 유리-라디칼 중합의 개시는 용기 중 온도 증가의 탐지에 의해 또는 특히 가파른 온도 증가 구배의 탐지에 의해(단위시간당 상기 시스템의 온도 증가가 규정값을 초과하는 경우) 기록될 수 있다. 조절되지 않은 유리-라디칼 중합의 개시가 탐지되는 경우, 본 발명의 조성물을 상기 용기에 도입시켜 혼합한다.

[0187] 상기 용기는 유리-라디칼 중합성 단량체를 함유하기에 적합한 임의의 용기 또는 임의의 그릇, 예를 들어 반응 용기, 예를 들어 반응기 또는 저장용 저장 용기일 수 있다. 상기 언급한 방법은 반응기 또는 저장 용기 중에서 아크릴산의 조절되지 않은 중합을 방지하기 위해 특히 중요하다.

[0188] 상기 용기에서 단량체의 초기 폭주 반응은 공정 모니터링 과정에 탐지될 수 있다. 탐지는 첫 번째로 시차를 둔 온도 한계의 초과에 의해, 및 두 번째로 2개의 온도 한계간의 온도 증가 시간에 대한 제한 시간의 단기급락에 의해 수행될 수 있다. 상기 온도 한계 및 시간은 의도된 용도에 적합하게 선택된다. 상기 초기 폭주 반응의 가장 유효한 종결 방법은 상기 유리-라디칼 중합용 억제제의 첨가이다. 상기 유리-라디칼 중합용 억제제를 본 발명에 따라 본 발명의 상기 정의된 조성물의 구성성분으로서 가한다. 특히, 상기 조성물의 첨가를 상기 용기에의 주입에 의해 수행하며, 여기에서 온도 증가는 위급 인지의 첫 번째 단계에서 이미 탐지되었다. 본 발명의 조성물을, 상기 초기의 조절되지 않은 유리-라디칼 중합을 중단시키기에 충분한 양으로 가한다. 50 내지 1000 ppm의 상기 억제제의 최종 농도가 성취되도록 하는 양의 본 발명의 조성물을 가하는 것이 통상적이다. 100 내지 500 ppm의 상기 억제제의 최종 농도가 성취되도록 하는 양의 본 발명의 조성물을 가하는 것이 바람직하며, 125 내지 250 ppm의 상기 억제제의 최종 농도가 성취되도록 하는 양의 본 발명의 조성물을 가하는 것이 특히 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0189] 본 발명을 첨부된 도면 및 실시예에 의해 상세히 예시한다.

도 1은 순수한 용매 중의 페노티아진의 용해도를 기준으로, EMIM 아이소노나노에이트 및 용매(중량비 20/80) 혼합물 중의 페노티아진의 상대적인 용해도를 나타내는 막대 차트이다.

도 2는 순수한 용매 중의 페노티아진의 용해도를 기준으로, EMIM 에틸설페이트 및 용매(중량비 20/80) 혼합물 중의 페노티아진의 상대적인 용해도를 나타내는 막대 차트이다.

도 3은 순수한 용매 중의 페노티아진의 용해도를 기준으로, TBA 에테르 카복실레이트 및 용매(중량비 20/80) 혼합물 중의 페노티아진의 상대적인 용해도를 나타내는 막대 차트이다.

도 4는 순수한 용매 중의 페노티아진의 용해도를 기준으로, EMIM 아세테이트 및 용매(중량비 20/80) 혼합물 중의 페노티아진의 상대적인 용해도를 나타내는 막대 차트이다.

도 5는 페노티아진/프로글라임/EMIM 아세테이트 시스템의 상평형도(삼각도표)를 나타낸다.

도 6은 페노티아진/프로글라임/EMIM 에틸설페이트 시스템의 상평형도(삼각도표)를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0190] 실시예 1

[0191] 본 실시예에서, 이온성 액체 및 용매의 혼합물(이온성 액체/용매의 중량비 = 20/80) 중의 페노티아진의 용액의 결정화 양상을 조사하였다. 상기 조성물을 낮 동안은 -70 ℃(드라이 아이스) 및 밤새 -20 ℃에서 14일 동안 보관하고 후속으로 실온에서 시각적으로 평가하였다.

[0192] 14일 후에 침전물 또는 결정을 나타내지 않는 샘플을 양호한 것으로서 평가한다. 하기의 표는 상이한 용매들과 배합된 4개의 상이한 이온성 액체 중의 페노티아진에 대한 결과 및 조성을 나타낸다.

표 2

[0193]

PTZ로 포화된 EMIM 아세테이트/용매 혼합물(20/80)에 대한 결정화 시험			
용매	EMIM 아세테이트 [%]	PTZ [%]	14일 후 평가
DMSO	8.9	55.6	액체
벤조나이트릴	12.5	37.5	액체 + 침전물
다이메틸 숙시네이트	12.9	35.5	액체 + 침전물
메틸 벤조에이트	12.5	37.5	결정성 침전물, 액체
아세토나이트릴	12.9	35.5	액체 + 결정
메틸 부틸 케톤	11.8	41.2	액체 + 침전물
에틸렌다이아민	13.3	33.3	액체 + 결정
N-메틸이미다졸	9.3	53.5	결정 슬러리
프로글라임	12.5	37.5	액체

표 3

[0194]

PTZ로 포화된 EMIM 아이소노나노에이트/용매 혼합물(20/80)에 대한 결정화 시험			
용매	EMIM 아이소노나노에이트 [%]	PTZ [%]	14일 후 평가
DMSO	9.3	53.5	액체
메틸 부틸 케톤	13.3	33.3	액체 + 침전물
에틸렌다이아민	13.3	33.3	액체 + 침전물
N-메틸이미다졸	11.1	44.4	액체
N-메틸이미다졸	10.0	50.0	액체
프로글라임	13.8	31.0	액체

표 4

[0195]

PTZ로 포화된 EMIM 에틸설페이트/용매 혼합물(20/80)에 대한 결정화 시험			
용매	EMIM 에틸설페이트 [%]	PTZ [%]	14일 후 평가
아세토나이트릴	12.1	39.4	백색 침전물, 액체
메틸 부틸 케톤	13.8	31.0	황색 침전물, 액체
N-메틸이미다졸	10.8	45.9	결정, 액체
N-메틸이미다졸	12.0	40.1	액체
N-메틸이미다졸	11.0	45.1	액체
프로글라임	14.3	28.6	액체

표 5

[0196]

PTZ로 포화된 TBA 에테르 카복실레이트/용매 혼합물(20/80)에 대한 결정화 시험			
용매	TBA 에테르 카복실레이트 [%]	PTZ [%]	14일 후 평가
메틸 부틸 케톤	14.3	28.6	백색 침전물, 액체
N-메틸이미다졸	12.0	40.1	액체
N-메틸이미다졸	11.0	45.1	액체
다이메틸에틸렌유레아	12.0	40.1	결정성 침전물, 액체
다이메틸에틸렌유레아	11.0	45.1	결정, 액체
프로글라임	14.3	28.6	액체

[0197] 실시예 2

[0198] 본 실시예에서, 아크릴산(AA) 중에서의 가열 시험을 수행하였다. 상기 시험에서, 아크릴산의 샘플을 대기하에 120 ℃에서 유지시키고 상기 용액 중에 혼탁이 발생할 때까지의 시간을 측정한다. 상기 시간을 상기 아크릴산 샘플의 억제 기간(IP)인 것으로 간주한다.

[0199] 1. 다양한 중합 억제제와 혼합된 액체 상의 생성

[0200] 중량 기준으로, 200 중량 ppm의 메톡시페놀(MEHQ)로 중합-억제된, 새로 제조된 순수한 아크릴산(GAA, DE-A 102007055086에 기재된 바와 같이 제조됨)을 감압(1000 Pa)하에서 이중의 연속 증류에 의해 MEHQ를 제거하였다. 이와 같은 식으로 생성된 순수한 아크릴산 증류물 RD의 순도는 >99.8 중량%였으며, 총 알데하이드 및 케톤 함량은 <5 중량 ppm이고, 다이아크릴산 함량은 <1 중량 ppm이고, 프로피온산 함량은 <200 중량 ppm이었다.

[0201] 상기 순수한 아크릴산 증류물 RD로부터 파트 1을 취하고 페노티아진(PTZ) 1000 중량 ppm을 포함하는 모액 1을 교반하에 생성시켰다. 상기 순수한 아크릴산 증류물 RD의 또 다른 파트 2를 상이한 양의 이온성 액체 IL, 용매 LM 또는 이온성 액체 IL과 용매 LM과의 혼합물 IL/LM과 혼합하여 상이한 모액 2(여기에 예를 들어 상이한 양의 다양한 이온성 액체 IL, 다양한 용매 LM 또는 이온성 액체 IL과 용매 LM과의 다양한 혼합물 IL/LM이 용해되어 있다)를 생성시켰다.

[0202] 40 중량부의 모액 1을 960 중량부의 상기 순수한 아크릴산 증류물 RD와 혼합하여 모액 3을 제공하였다. 상기 모액 3의 파트를 1 ㎖ 부피를 갖는 동일한 샘플들로 분할하였다.

[0203] 상기 모액 2로부터 취한 샘플을, 아크릴산, 페노티아진(PTZ), 이온성 액체 IL, 용매 LM 또는 이온성 액체 IL과 용매 LM과의 혼합물 IL/LM의 목적하는 조성물을 도핑에 의해 획득하는 바와 같은 방식으로 상기 모액 3으로부터 수득한 다양한 1 ㎖ 샘플들과 합하였다. 상기와 같은 방식으로 생성된 도핑된 샘플들을 같은 날에 추가의 조사를 위해 제공하였다. 반복 측정의 경우, 미카엘 올리고머화에 의해 수득된 아크릴산 올리고머의 영향을 최소화하기 위해서 새로 도핑된 샘플을 생성시켰다.

[0204] 2. 다양한 액체 상 P의 도핑된 샘플의 중합 성향 조사.

[0205] 각각의 도핑된 샘플의 중합 성향을 조사하기 위해서, 3개의 HPLC 바이알(1.5 ㎖의 충전 부피를 갖는 투명 용기)을 각각의 경우에 공기하에서 0.5 ㎖의 각 샘플로 충전하고 후속으로 주름이 있는 뚜껑으로 단단히 막았다. 생성 직후에, 각각의 경우 기재된 바와 같이 충전된 92개 이하의 바이알을 상기 목적으로 제조된 홀더에 매달고, 상기 바이알 중에서의 완전한 혼합을 보장하기 위해서 상기 홀더를 분당 6회전수로 회전시키면서(각 바이알 중의 액체 내용물은 분당 6회로 상기 주름이 있는 뚜껑과 접촉하게 되었다) 대류 건조 오븐에서 120 ℃의 온도로 유지시켰다. 이어서 관련된 바이알 중에서 각 샘플의 중합을 완료하는 시간 T를 측정하였다. 이를 위해서, 상기 건조 오븐 중의 바이알 중의 샘플을 디지털 비디오 카메라에 의해 모니터하고 후속으로 상기 비디오 필름을 시각적으로 평가하였다.

[0206] T의 3개의 관련 값을 상기와 같은 방식으로 각각의 도핑된 샘플에 대해 측정하고 이들을 산술적으로 평균하였다. 아크릴 산 이외의 구성성분들의 관련된 관련 함량을 포함하여, 상기 다양한 샘플들에 대해 생성된 평균 IP(분)를 하기에 나열한다(나타낸 함량들은 각각의 경우에 각 샘플 중에 포함된 전체 질량을 기준으로 한다).

[0207] 이온성 액체 및 용매의 혼합물을 첨가제로서 사용한 경우, 이온성 액체 대 용매 또는 용매 혼합물의 중량비

(IL/LM)는 20/80이었다.

표 6

[0208]

AA와 페노티아진 및 용매 또는 페노티아진 및 이온성 액체 또는 페노티아진 및 이온성 액체 및 용매와의 안정화된 혼합물에 대한 억제 기간

첨가제		억제제		억제 기간
LM, IL 또는 IL/LM	농도	화합물	농도	
	ppm		ppm	분
-	-	-	-	240 분
DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	317 분
설폴란	1000 ppm	PTZ	20 ppm	330 분
DI 수	1000 ppm	PTZ	20 ppm	327 분
벤조나이트릴	1000 ppm	PTZ	20 ppm	334 분
아세트산	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 분
프로피온산	1000 ppm	PTZ	20 ppm	337 분
다이메틸 숙시네이트	1000 ppm	PTZ	20 ppm	348 분
메틸 벤조에이트	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 분
g-부티로락톤	1000 ppm	PTZ	20 ppm	361 분
아세토나이트릴	1000 ppm	PTZ	20 ppm	335 분
사이클로헥산온	1000 ppm	PTZ	20 ppm	75 분
메틸 부틸 케톤	1000 ppm	PTZ	20 ppm	309 분
모폴린	1000 ppm	PTZ	20 ppm	410 분
에틸렌 글리콜	1000 ppm	PTZ	20 ppm	365 분
플루리올(Pluriol) A 500 E	1000 ppm	PTZ	20 ppm	320 분
플루리올 E 400	1000 ppm	PTZ	20 ppm	292 분
애그니크(Agnique) AMD 3 L	1000 ppm	PTZ	20 ppm	405 분
세티올(Cetiol) B	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 분
플라스토몰(Plastomoll) DOA	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 분
애그니크 FOH 898	1000 ppm	PTZ	20 ppm	332 분
애그니크 AMD 10	1000 ppm	PTZ	20 ppm	335 분
에틸렌다이아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	341 분
3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	407 분
N-메틸이미다졸	1000 ppm	PTZ	20 ppm	366 분
다이메틸에틸렌유레아	1000 ppm	PTZ	20 ppm	313 분
애그니크 AE 3 2 EH	1000 ppm	PTZ	20 ppm	279 분
벤질 알콜	1000 ppm	PTZ	20 ppm	355 분
다이메틸 프탈레이트	1000 ppm	PTZ	20 ppm	348 분
도우덤(Dowtherm) A	1000 ppm	PTZ	20 ppm	323 분
아니스아세탈(Anisacetal)	1000 ppm	PTZ	20 ppm	320 분
데카하이드로나프탈렌	1000 ppm	PTZ	20 ppm	347 분
애그니크 FOH 9 OC	1000 ppm	PTZ	20 ppm	255 분
프로글라임(Proglyme)	1000 ppm	PTZ	20 ppm	339 분
NMP	1000 ppm	PTZ	20 ppm	343 분
EMIM 아세테이트	1000 ppm	PTZ	20 ppm	296 분
EMIM 아세테이트/DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	378 분
EMIM 아세테이트/벤조나이트릴	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 분
EMIM 아세테이트/ 다이메틸 숙시네이트	36 ppm	PTZ	20 ppm	372 분
EMIM 아세테이트/감마-부티로락톤	1000 ppm	PTZ	20 ppm	414 분
EMIM 아세테이트/아세토나이트릴	1000 ppm	PTZ	20 ppm	411 분
EMIM 아세테이트 / 메틸 부틸 케톤	29 ppm	PTZ	20 ppm	351 분
EMIM 아세테이트 / 에틸렌다이아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	356 분
EMIM 아세테이트 / 3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민	25 ppm	PTZ	20 ppm	422 분
EMIM 아세테이트 / N-메틸이미다졸	1000 ppm	PTZ	20 ppm	451 분

EMIM 아세테이트 / 프로글라임	33 ppm	PTZ	20 ppm	395 분
EMIM 아이소노나노에이트	1000 ppm	PTZ	20 ppm	379 분
EMIM 아이소노나노에이트 / DMSO	1000 ppm	PTZ	20 ppm	373 분
EMIM 아이소노나노에이트 / g-부티로락톤	33 ppm	PTZ	20 ppm	368 분
EMIM 아이소노나노에이트 / 메틸 부틸 케톤	40 ppm	PTZ	20 ppm	382 분
EMIM 아이소노나노에이트 / 에틸렌다이아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 분
EMIM 아이소노나노에이트 / 3-(다이메틸아미노)1-프로필아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	575 분
EMIM 아이소노나노에이트 / N-메틸이미다졸	1000 ppm	PTZ	20 ppm	469 분
EMIM 아이소노나노에이트 / 프로글라임	44 ppm	PTZ	20 ppm	333 분
EMIM 에틸설페이트	29 ppm	PTZ	20 ppm	386 분
EMIM 에틸설페이트 / 감마-부티로락톤	1000 ppm	PTZ	20 ppm	361 분
EMIM 에틸설페이트 / 아세토나이트릴	1000 ppm	PTZ	20 ppm	350 분
EMIM 에틸설페이트 / 메틸 부틸 케톤	44 ppm	PTZ	20 ppm	329 분
EMIM 에틸설페이트 / 에틸렌다이아민	25 ppm	PTZ	20 ppm	362 분
EMIM 에틸설페이트 / 3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민	29 ppm	PTZ	20 ppm	372 분
EMIM 에틸설페이트 / N-메틸이미다졸	1000 ppm	PTZ	20 ppm	381 분
EMIM 에틸설페이트 / 프로글라임	50 ppm	PTZ	20 ppm	352 분
TBA 에테르 카복실레이트	22 ppm	PTZ	20 ppm	378 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 메틸 부틸 케톤	50 ppm	PTZ	20 ppm	336 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 모폴린	33 ppm	PTZ	20 ppm	344 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 애그니크 AMD 10	1000 ppm	PTZ	20 ppm	353 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 에틸렌다이아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	366 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민	1000 ppm	PTZ	20 ppm	440 분
TBA 에테르 카복실레이트 / N-메틸이미다졸	1000 ppm	PTZ	20 ppm	416 분
TBA 에테르 카복실레이트 / 프로글라임	50 ppm	PTZ	20 ppm	338 분

플루리올 A500 E = 메틸 폴리에틸렌 글리콜;
플루리올 E 400 = 폴리에틸렌 글리콜;
도우덤 A = 바이페닐 및 다이페닐 옥사이드의 공정 혼합물;
애그니크 AMD 3L = N,N-다이메틸아세트아미드;
애그니크 FOH 9 OC = 올레일/세틸 지방 알콜;
애그니크 FOH 898 = 카프릴 알콜;
애그니크 AE 32 EH = 2-에틸헥실 아세테이트.

[0209] 실시예 3

[0210] 20 중량%의 이온성 액체 및 80 중량%의 용매의 혼합물에 대한 페노티아진의 용해도를, 상당한 페노티아진 침전물을 관찰할 수 있을 때까지 상기 용액을 실온에서 페노티아진과 점진적으로 혼합함으로써 측정하였다. 같은 방식으로, 순수한 용매에 대한 페노티아진의 용해도를 측정하였다.

[0211] 하기의 용매를 조사하였다: 다이메틸 설페이트(DMSO), 설폴란, 탈이온수, 벤조나이트릴, 아세트산, 프로피온산, 다이메틸 숙시네이트, 메틸 벤조에이트, γ-부티로락톤, 아세토나이트릴, 사이클로헥산온, 메틸 부틸 케톤, 모

폴린, 에틸렌 글리콜, 메틸 폴리에틸렌 글리콜 Mw 500(플루리올 A 500 E), 폴리에틸렌 글리콜 Mw 400(플루리올 E 400), N,N-다이메틸아세트아미드(애그니크 AMD 3 L), 다이부틸 아디페이트(세티올 B), 다이(2-에틸헥실)아디페이트(플라스토몰 DOA), n-옥탄올(애그니크 FOH 898), C10 지방산 다이메틸아미드(애그니크 AMD 10), 에틸렌다이아민, 3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민, N-메틸이미다졸, 다이메틸에틸렌유레아, 2-에틸헥실 락테이트(애그니크 AE 3-2 EH), 벤질 알콜, 다이메틸 프탈레이트, 바이페닐 및 다이페닐 옥사이드의 공정 혼합물(도우덤 A), 아니스아세탈, 데카하이드로나프탈렌, 올레일/세틸 지방 알콜(애그니크 FOH 9 OC), 다이프로필렌 글리콜 다이메틸 에테르(프로글라임).

[0212] 순수한 용매에 대한 페노티아진의 용해도를 기준으로, 이온성 액체 및 용매의 혼합물에 대한 페노티아진의 상대적인 용해도를 도 1 내지 4에 나타낸다. 오직 작은 용해도-증가 효과 또는 용해도-감소 효과만이 아세트산, 프로피온산, 물, 에틸렌 글리콜, 에틸렌다이아민과 같은 양성자성 용매의 경우에 관찰됨을 알 수 있다.

[0213] 실시예 4

[0214] 페노티아진/프로글라임/EMIM 아세테이트 시스템의 상평형도(삼각도표)를 실온에서 측정하였다. 상기 상평형도를 도 5에 나타낸다. 상기 삼각도표에서, 각 코너는 순수한 물질에 상응한다. 상기 삼각형의 면들은 2-성분 혼합물에 상응한다. 임의의 점 P에서의 페노티아진/프로글라임/EMIM 아세테이트의 비율은 다른 면들에 의한 P를 관통하는 면에 대한 평행선의 교차에 의해 제공된다. 선택된 점에서의 상 양상(단일상, 2상 액체/액체, 2상 고체/액체, 3-상)을 기호에 의해 나타낸다.

[0215] 상기 이온성 액체의 적은 첨가로도 상기 용매에 대한 페노티아진의 용해도가 증가하며, 이때 순수한 이온성 액체에 대한 용해도까지의 선형 증가가 관찰됨을 알 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체와 상기 용매간의 비혼화성(2개의 액체 상 형성)이 특정 농도 초과의 페노티아진의 첨가에 의해 제거됨을 알 수 있다.

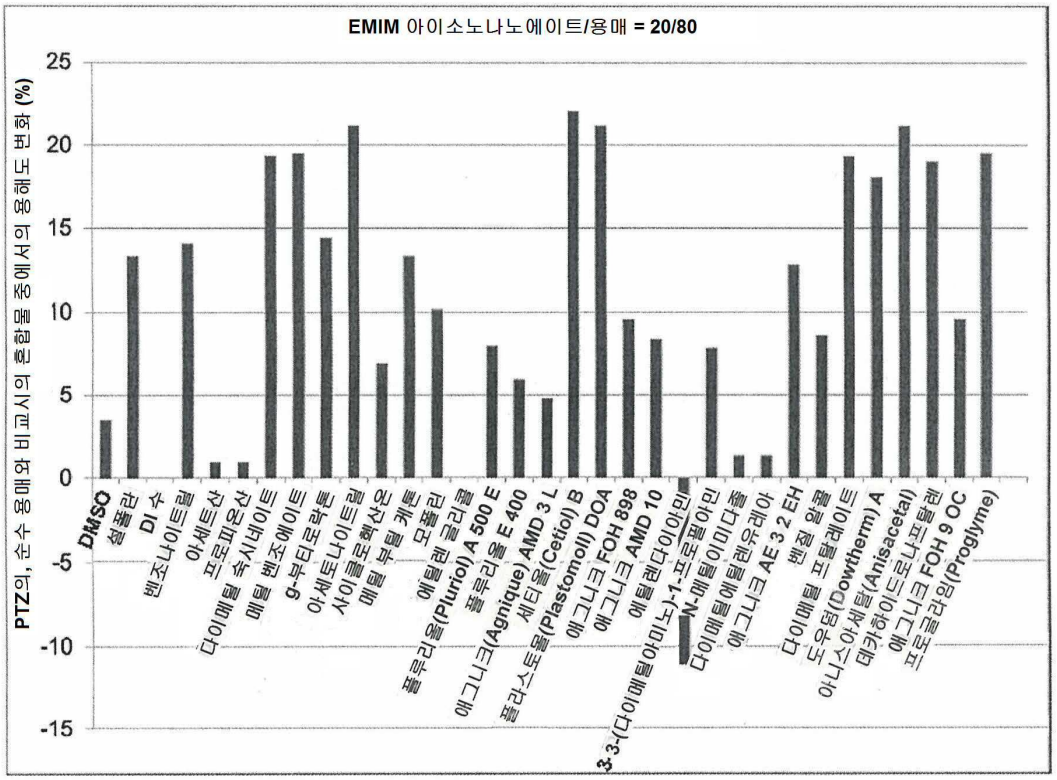
[0216] 실시예 5

[0217] 페노티아진/프로글라임/EMIM 에틸설페이트 시스템의 상평형도(삼각도표)를 실온에서 측정하였다. 상기 상평형도를 도 6에 나타낸다. 상기 삼각도표에서, 각 코너는 순수한 물질에 상응한다. 상기 삼각형의 면들은 2-성분 혼합물에 상응한다. 임의의 점 P에서의 페노티아진/프로글라임/EMIM 에틸 설페이트의 비율은 다른 면들에 의한 P를 관통하는 면에 대한 평행선의 교차에 의해 제공된다. 선택된 점에서의 상 양상(단일상, 2상 액체/액체, 2상 고체/액체, 3-상)을 기호에 의해 나타낸다.

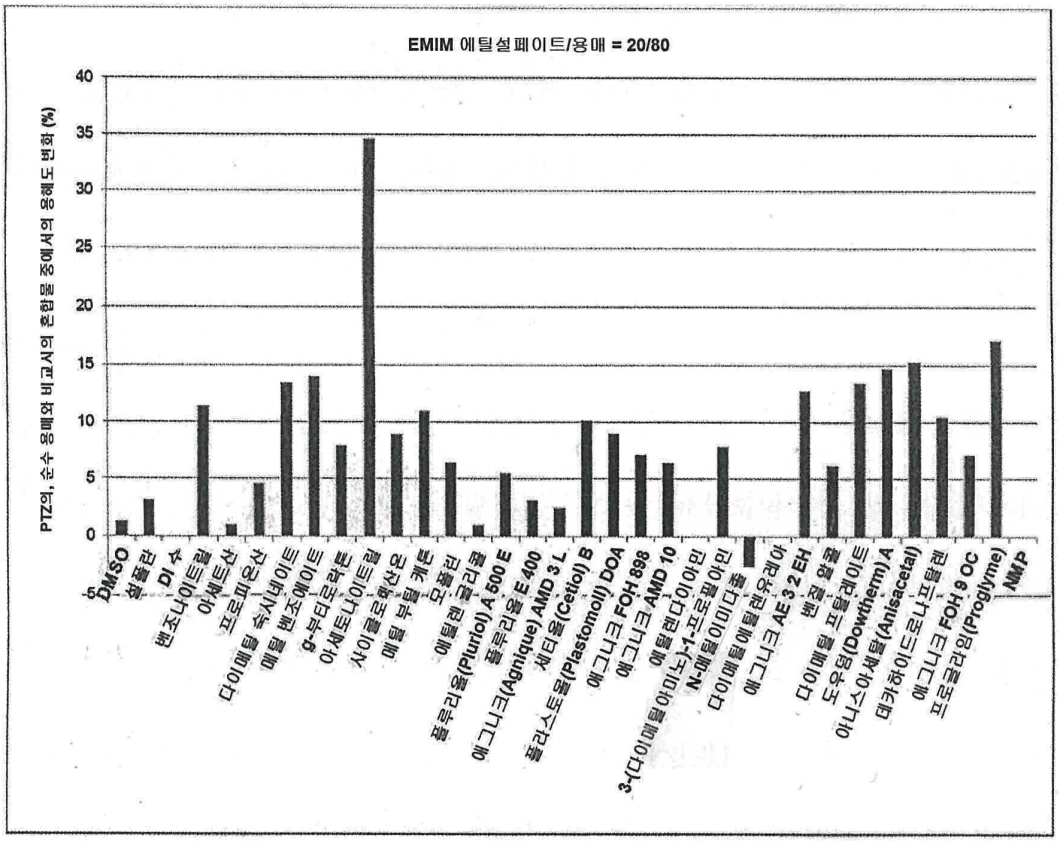
[0218] 상기 이온성 액체의 적은 첨가로도 상기 용매에 대한 페노티아진의 용해도가 증가하며, 이때 순수한 이온성 액체에 대한 용해도까지 선형 증가 또는 약간의 상승작용 효과가 관찰됨을 알 수 있다. 또한, 상기 이온성 액체와 상기 용매간의 비혼화성(2개의 액체 상 형성)이 특정 농도 초과의 페노티아진의 첨가에 의해 제거됨을 알 수 있다.

도면

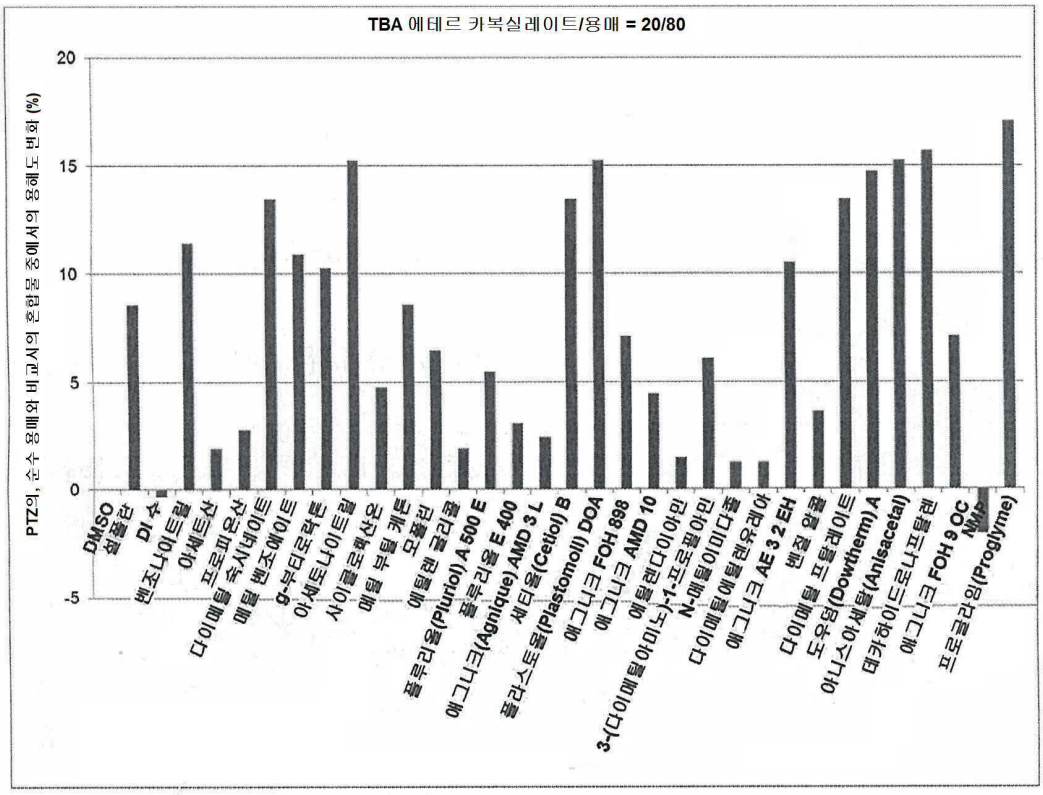
도면1


EMIM 아이소노나노에이트/용매 = 20/80
PTZ의, 순수 용매와 비교시의 혼합물 중에서의 용해도 변화 (%)
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
DMSO
설폴란
DI 수
벤조나이트릴
아세트산
프로피온산
다이메틸 숙시네이트
메틸 벤조에이트
g-부티로락톤
사이클로헥산온
메틸 부틸 케톤
모폴린
에틸렌 글리콜
플루리올(Pluriol) A 500 E
폴루리올 E 400
에그니크(Agnique) AMD 3 L
세디올(Cetiol) B
플라스토몰(Plastomoll) DOA
에그니크 FOH 898
에그니크 AMD 10
에틸렌다이아민
3-3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민
N-메틸이미다졸
다이메틸에틸렌우레아
에그니크 AE 3 2 EH
벤질 알콜
다이메틸 프탈레이트
도우텀(Dowtherm) A
아니스아세탈(Anisacetal)
데카하이드로나프탈렌
에그니크 FOH 9 OC
프로글라임(Proglyme)

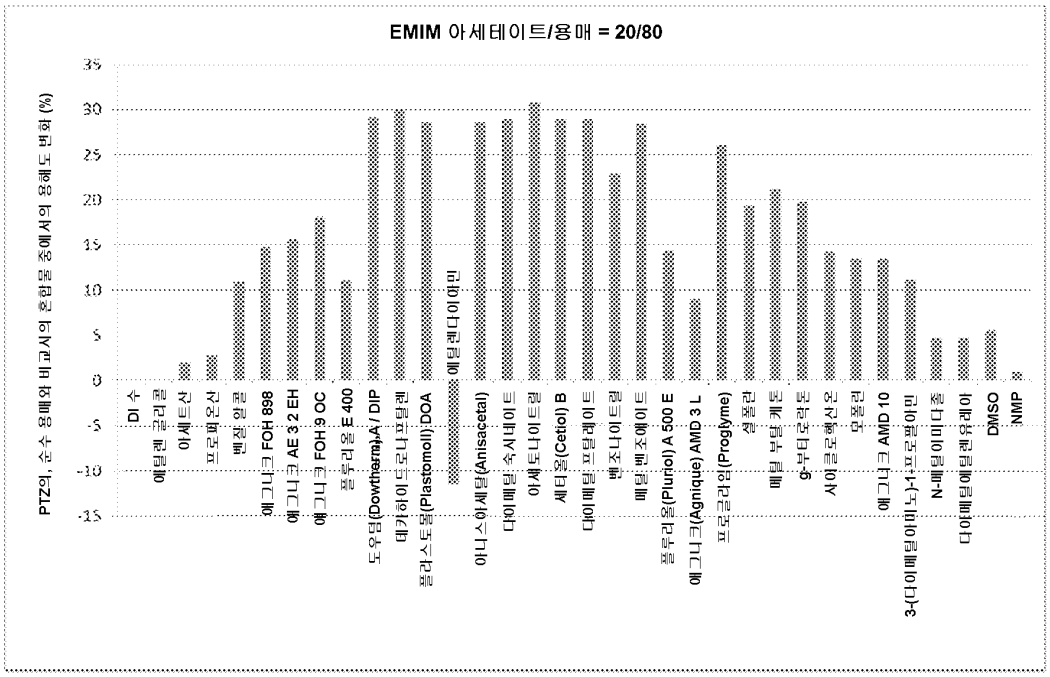
도면2


EMIM 에틸설페이트/용매 = 20/80
PTZ의, 순수 용매와 비교시의 혼합물 중에서의 용해도 변화 (%)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
DMSO
설폴란
DI 수
벤조나이트릴
아세트산
프로피온산
다이메틸 숙시네이트
메틸 벤조에이트
g-부티로락톤
아세토나이트릴
사이클로헥산온
메틸 부틸 케톤
모폴린
에틸렌 글리콜
플루리올(Pluriol) A 500 E
플루리올 E 400
에그니크(Agnique) AMD 3 L
세티올(Cetiol) B
플라스토몰(Plastomoll) DOA
에그니크 FOH 898
에그니크 AMD 10
에틸렌다이아민
3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민
N-메틸이미다졸
다이메틸에틸렌우레아
에그니크 AE 3 2 EH
벤질 알콜
다이메틸 프탈레이트
도우덤(Dowtherm) A
아니스아세탈(Anisacetal)
데카하이드로나프탈렌
에그니크 FOH 9 OC
프로글라임(Proglyme)
NMP

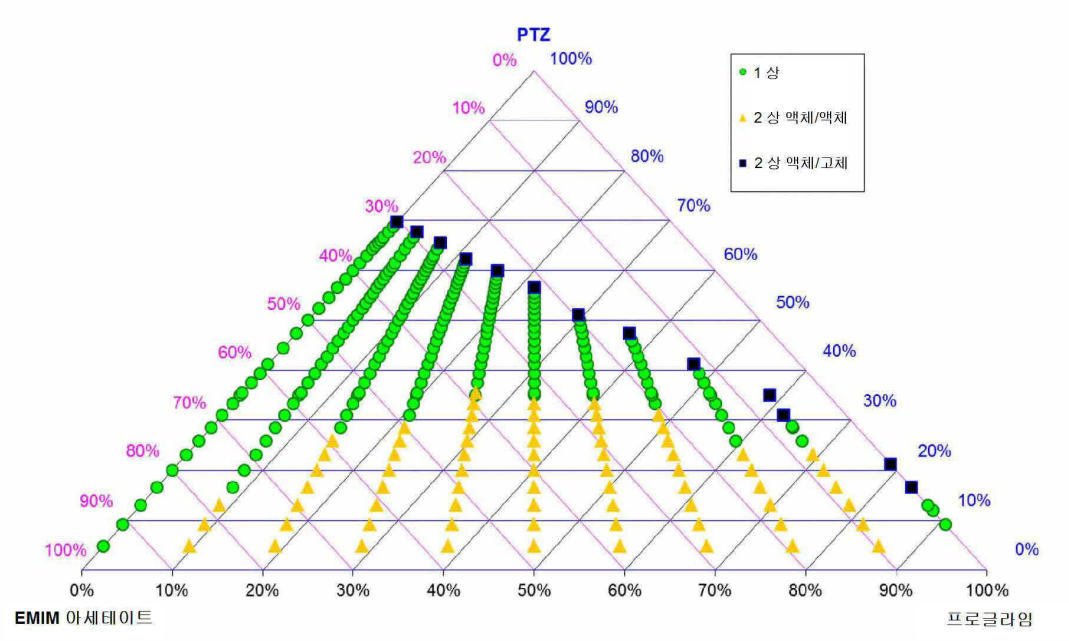
도면3


TBA 에테르 카복실레이트/용매 = 20/80
PTZ의, 순수 용매와 비교시의 혼합물 중에서의 용해도 변화 (%)
20
15
10
5
0
-5
DMSO
설폴란
DI 수
벤조나이트릴
아세트산
프로피온산
다이메틸 숙시네이트
메틸 벤조에이트
g-부티로락톤
아세토나이트릴
사이클로헥산온
메틸 부틸 케톤
모폴린
에틸렌 글리콜
플루리올(Pluriol) A 500 E
플루리올 E 400
에그니크(Agnique) AMD 3 L
세티올(Cetiol) B
플라스토몰(Plastomoll) DOA
에그니크 FOH 898
에그니크 AMD 10
에틸렌다이아민
3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민
N-메틸이미다졸
다이메틸에틸렌우레아
에그니크 AE 3 2 EH
벤질 알콜
다이메틸 프탈레이트
도우덤(Dowtherm) A
아니스아세탈(Anisacetal)
데카하이드로나프탈렌
에그니크 FOH 9 OC
NMP
프로글라임(Proglyme)

도면4


EMIM 아세테이트/용매 = 20/80
PTZ의, 순수 용매와 비교시의 혼합물 중에서의 용해도 변화 (%)
35
30
25
20
15
10
5
0
-5
-10
-15
DI 수
에틸렌 글리콜
아세트산
프로피온산
벤질 알콜
에그니크 FOH 898
에그니크 AE 3 2 EH
에그니크 FOH 9 OC
폴루리올 E 400
도우덤(Dowtherm)A / DIP
데가하이드로나프탈렌
플라스톨(Plastomoll)DOA
에틸렌다이아민
아니스아세탈(Anisacetal)
다이메틸 숙시네이트
아세토니이트릴
세타올(Cetiol) B
다이메탈 프탈레이트
벤조니이트릴
메틸벤조에이트
플루리올(Pluriol) A 500 E
에그니크(Agnique) AMD 3 L
프로글라임(Proglyme)
셀폴리
메틸 부탈 케톤
9-부타로락톤
사이클로헥산온
모폴린
에그니크 AMD 10
3-(다이메틸아미노)-1-프로필아민
N-메틸이미다졸
다이메틸에틸렌유레아
DMSO
NMP

도면5


PTZ
1 상
2 상 액체/액체
2 상 액체/고체
EMIM 아세테이트
프로글라임

도면6

