



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 25 067 T2 2007.05.03**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 383 722 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 25 067.2**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/13969**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 932 793.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/088055**

(86) PCT-Anmeldetag: **30.04.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **07.11.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **28.01.2004**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **06.12.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.05.2007**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C07C 7/20 (2006.01)**

**C07C 15/44 (2006.01)**

**C08F 36/04 (2006.01)**

**C08F 36/06 (2006.01)**

**C08F 136/04 (2006.01)**

**C08F 136/06 (2006.01)**

(73) Patentinhaber:  
**Baker-Hughes Inc., Houston, Tex., US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**DE, ES, FR, GB, NL**

(74) Vertreter:  
**v. Fünér Ebbinghaus Finck Hano, 81541 München**

(72) Erfinder:  
**SHAHID, D., Muslim, Houston, TX 77064, US**

(54) Bezeichnung: **VERHINDERUNG DES POPCORN-EFFEKTS WÄHREND DES POLYMERWACHSTUMS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

### Gebiet der Erfindung

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren und Zusammensetzungen für die Inhibierung der Polymerisation von Dienmonomeren und insbesondere gemäß einer Ausführungsform der Erfindung Verfahren und Zusammensetzungen für die Inhibierung der Polymerisation von Butadien, was zu Popcornpolymerwachstum führt.

### Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Bei der Herstellung eines Olefins wie eines Diens kommt es häufig und in unerwünschter Weise in Verfahrensapparaturen aufgrund der unbeabsichtigten Polymerisation des Olefins beim Refinern, bei der Destillation und bei der Abtrennung oder während der Rückgewinnung des Monomers nach Beendigung der beabsichtigten Polymerisation wie z.B. während der Herstellung von Synthesekautschuk, insbesondere von Styrol-Butadien-Kautschuk, zur Bildung des so genannten Popcornpolymers mit poröser, dreidimensionaler Struktur. Popcornpolymer entsteht sowohl in der Gasphase, als auch in der Flüssigphase. Zu seiner Bildung kommt es eher bei hoher Konzentration an Olefinmonomer und bei hoher Temperatur. Als Initiator für die Polymerisationsreaktion kommt dabei eine geringe Menge an Sauerstoff in Frage, wie sie aus einem Peroxid entstehen kann. Eisenrost, sofern vorhanden, führt zu einer starken Beschleunigung der Reaktion der Popcornpolymerisation.

**[0003]** In hohem Maße tritt Popcornpolymerisation auf, wenn zahlreiche Olefinmonomere wie Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylsäure und deren Ester, Vinylacetat, Acrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid usw. sowie Diene (Diolefine) wie 1,3-Butadien, Isopren und Chloropren nach Erreichen der Refinervorrichtungen während der Herstellung und der Abtrennung bestimmten Bedingungen ausgesetzt werden wie hohe Temperatur, hohe Monomerkonzentration, Nebeneinander von Dampf- und Flüssigphase, Feuchtigkeit, Spuren Mengen an Sauerstoff und Eisenrost. Zum Fouling der Apparatur kann es auch dann kommen, wenn ungesättigte Verbindungen im Erdöl oder seine Derivate in unerwünschter Weise polymerisieren.

**[0004]** Das Popcornpolymer neigt zur Bildung von „Keimen“, die sich dann weiter vermehren, bis kein Monomer mehr vorliegt. Auf Grund dieses Phänomens wachsen winzige Popcornpolymerteilchen rasch zu großen Polymerklumpen aus. Das Popcornpolymer haftet dann am Wärmetauscher, am Destillationsturm und an den Rohrleitungen innerhalb der Anlage zum Refinern und zur Abtrennung des erzeugten Olefins, verunreinigt diese und beeinträchtigt damit die Wirksamkeit des Refinerns. Häufig verstopft es die Apparatur und die Rohrleitungen. Im Extremfall kann es dazu führen, dass der im Verlaufe der Ausbreitung des Polymers erzeugte mechanische Druck die Apparatur verformt, so daß sie schließlich bricht.

**[0005]** Der Grund für die rasche Ausbreitung des Popcornpolymers besteht darin, daß bei der Bildung des Polymers innerhalb desselben stark aktive Zentren neu entstehen und ausgehend von diesen es zu einem weiteren Polymerwachstum kommt. Diese überaus aktiven Zentren weisen eine überraschend hohe Langlebigkeit auf. Kommt das Polymer bei Unterbrechung des Betriebs der Apparatur mit der Umgebungsluft in Berührung und dann bei Wiederaufnahme des Betriebs mit dem Monomer in Kontakt, kommt es zum erneuten Wachstum und zur Ausbreitung ausgehend von den aktiven Zentren.

**[0006]** Das Popcornpolymer ist in allen Lösungsmitteln unlöslich und lässt sich nicht durch Erwärmung entfernen. Zur Entfernung des widerspenstigen Popcornpolymers muß die Apparatur auseinander genommen und mechanisch gereinigt werden. Die vorübergehende Unterbrechung des Betriebs der Apparatur und deren Reinigung bewirken immense wirtschaftliche Verluste.

**[0007]** Für die Inhibierung der Popcornpolymerisation wurden schon zahlreiche Mittel vorgeschlagen. Beispiele dafür, ohne darauf beschränkt zu sein, sind Nitrate, Stickoxide, Nitroverbindungen, Alkylphenole, aromatische Amine, Hydroxylamine usw. Damit diese Inhibitoren wirksam eingesetzt werden können, müssen sie beim Betrieb der Apparatur kontinuierlich in diese eingespritzt werden.

**[0008]** In der Styrolindustrie haben die sogenannten alkylsubstituierten Dinitrophenole und Nitrosophenole zu diesem Zweck breite Verwendung gefunden. Da jedoch diese Verbindungen auch als Insektizide verwendet wurden bzw. ihre Handhabung gefährlich war, nahmen Umwelt- und Regierungsbehörden von deren Verwendung Abstand.

**[0009]** Neuerdings wird eine neue Klasse von Verbindungen, die sogenannten „beständigen freien Radikale“ untersucht, um die Nitrophenolverbindungen zu ersetzen. Obwohl diese beständigen freien Radikale gegen Monomerpolymerisation wirksam sind, sind sie aufgrund ihres derzeitigen Preises unattraktiv. Wünschenswert wäre es daher, wenn man über eine Zusammensetzung bzw. über ein Verfahren verfügen könnte, mit der man bestimmte Probleme beim Einsatz von Polymerisationsinhibitoren auf der Basis von beständigen freien Radikale verfügen könnte.

**[0010]** Es muß festgestellt werden, daß nicht alle Polymerisationsinhibitoren die unerwünschte Polymerisation sämtlicher Olefine, insbesondere von Dienen, zu inhibieren vermögen. So kann nicht angenommen werden, daß ein für Monoolefine geeigneter Polymerisationsinhibitor auch für die Inhibierung der unerwünschten Polymerisation von Dienen geeignet ist. Auch kann nicht angenommen werden, daß eine Verbindung bzw. eine Zusammensetzung, die für die Inhibierung der Polymerisation eines Diens geeignet ist, notwendigerweise auch die Polymerisation eines anderen Diens zu inhibieren vermag. Die Chemie ist eine empirische Wissenschaft, weshalb es ohne konkrete Versuche oft schwierig ist vorherzusagen, ob ein konkreter Inhibitor oder eine konkrete Inhibitorkombination erfolgreich eingesetzt werden kann oder nicht. Die vorliegende Erfindung betrifft daher die Bereitstellung von Polymerisationsinhibitoren für Diene, insbesondere für 1,3-Butadien (der Einfachheit halber als „Butadien“ bezeichnet). Die Probleme bei der Popcornpolymerisation mit Butadien werden nachfolgend näher beleuchtet.

**[0011]** Bei der Herstellung von Synthesekautschuk fällt die erste Wahl für das Ausgangsmaterial auf Butadien. Butadien (BD) ist ein bei Raumtemperatur farbloses Gas. Der Hauptanteil an Butadien stammt aus Olefinanlagen, da Butadien als weiteres Produkt bei der Herstellung anderer Olefine anfällt. Butadien kann katalytisch durch Dehydrierung von Butan oder Butylen erzeugt werden.

**[0012]** Die Dehydrierung von Butan bzw. Butylen zu Butadien erfolgt dadurch, daß man das zuzuführende Gas in ein Katalysatorbett bei 1200°F (649°C) und unter vermindertem Druck streichen läßt. Das austretende Gas passiert dann eine Anlage für die Durchführung des extraktiven Destillationsverfahrens.

**[0013]** Obwohl Butadien durch katalytische Dehydrierung hergestellt werden kann, wird der Hauptanteil des in der heimischen Industrie erzeugten Butadiens durch extraktive Destillation gewonnen. Butadien kann aus C<sub>4</sub>-Strömen unter Verwendung eines Lösungsmittels, das den Siedepunkt des Butadiens herabsetzt, gewonnen und gereinigt werden. Die am häufigsten verwendeten Lösungsmittel zur Erleichterung dieser Extraktion sind N-Methylpyrrolidon (NMP) und Dimethylformamid (DMF).

**[0014]** Das rohe Butadien wird dann durch Destillation über eine Reihe von Türmen, in denen das restliche Lösungsmittel, die C<sub>4</sub>-Verbindungen und weitere Verunreinigungen abgetrennt werden, weiter gereinigt. Ein weiterer Abschnitt des BD-Herstellungsverfahrens ist die Recovery Solvent Section. Aus der Strippersäule wird ein Abstrom aus schwach konzentriertem Lösungsmittel gewonnen, um die schweren Verbindungen und die Verunreinigungen zu entfernen. Dadurch wird die Belastung mit Polymerprodukten und Zersetzungsprodukten verringert.

**[0015]** Während der Reinigungsstufen bei der BD-Produktion treten einige unerwünschte BD-Polymerisationsreaktionen auf. Die am meisten unerwünschte Reaktion ist dabei die Bildung von Popcornpolymer. Die Wirkung des Popcornpolymers auf die BD-Anlage ist so schwerwiegend, daß es sogar zur Verbiegung der Wärmetauscherrohre kommt.

**[0016]** BD-Popcornpolymer ist ein unlösliches, jedoch leicht gequollenes Polymer von unterschiedlicher Konsistenz. Es zeigt die einzigartige Eigenschaft, in Anwesenheit von Butadien oder eines anderen Monomers mehr vom selben Stofftyp zu erzeugen.

**[0017]** Wie bereits oben ausgeführt, haben Untersuchungen ergeben, daß Popcornpolymere über aktive Radikalzentren wachsen. Diese aktiven Zentren entstehen durch Abbruch der C-C-Bindungen infolge von Spannungen aufgrund von Quellung und Wachstum. Obwohl diese Phänomene sowohl in BD-Anlagen als auch in einigen Forschungslabors beobachtet wurden, gibt es noch kein standardisiertes Prüfungsverfahren für die Untersuchung der BD-Popcornpolymer-Bildung unter bestimmten Laborbedingungen.

**[0018]** Aus der Literatur geht hervor, daß einige chemische Zusätze eine gewisse Wirkung bei der Unterdrückung der Popcornpolymer-Bildung zeigen wie z.B. tert-Butylcatechol (TBC), Dinitrotetraoxid, N,N-Diethylhydroxylamin, Hydroxybenzylphenylamin und Ester organischer Sulfate.

**[0019]** Die EP-A 06647279 offenbart Zusammensetzungen und Verfahren zur Inhibierung der Polymerisation von ethylenisch gesättigten Monomeren. Diese Zusammensetzungen umfassen eine Phenylendiaminverbindung und Eugenol 2-tert-Butyl-4-Hydroxyanisol.

**[0020]** Die WO 92/04305 offenbart gehinderte Phenole zur Verwendung als Inhibitoren der BD-Polymerisation während der Umwandlung der Butadiens in Vinylcyclohexen.

#### Zusammenfassung der Erfindung

**[0021]** Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Zusammensetzung zur wirksamen Inhibierung der Polymerisation von Dienverbindungen, insbesondere von Butadien.

**[0022]** Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens und einer Zusammensetzung zur wirksamen Inhibierung der Polymerisation von Dienverbindungen wie Butadien, das billiger ist als die ausschließliche Verwendung beständiger freier Radikale.

**[0023]** Bei der Durchführung dieser und weiterer Aufgaben der Erfindung wird gemäß einer Ausführungsform eine polymerisationsinhibierte Dienzusammensetzung bereitgestellt, die

- a) eine Dienverbindung
- b) ein erstes gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:  
tert-Butylcatechol (TBC),  
tert-Butylhydrochinon (TBHQ),  
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP),  
2,4-Di-tert-butylphenol,  
2,5-Di-tert-butylphenol,  
2,6-Di-tert-butylphenol,  
2,4,6-Tri-tert-butylphenol,  
butyliertes Hydroxyltoluol (BHT),  
2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol,  
2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol,  
2-Butyl-4-methylphenol,  
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol,  
butyliertes Hydroxyanisol (BHA),  
2,5-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ),  
tert-Amylhydrochinon,  
2,5-Di-amylhydrochinon,  
3,5-Di-tert-butylcatechol,  
Hydrochinon,  
Hydrochinonmonomethylether,  
Hydrochinonmonoethylether,  
Hydrochinonmonobenzylether und  
3,3',3'-Tetramethyl,1,1-spirobis-indan-5,5',6,6'-tetrol (Tetrol), und
- c) wenigstens eine Zusatzkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem beständigen Stickstoffoxid und einem durch wenigstens eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe substituierten Hydroxylamin,

und ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), das sich vom ersten gehinderten oder ungehinderten Phenol unterscheidet, umfaßt.

**[0024]** Gemäß einer weiteren Ausführungsform stellt die Erfindung ein Verfahren zur Inhibierung der Polymerisation von Dienverbindungen bereit, das die Zugabe einer wirksamen polymerisationsinhibierenden Menge einer Zusammensetzung umfaßt, die

- b) ein erstes gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:  
tert-Butylcatechol (TBC),  
tert-Butylhydrochinon (TBHQ),  
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP),  
2,4-Di-tert-butylphenol,  
2,5-Di-tert-butylphenol,  
2,6-Di-tert-butylphenol,

2,4,6-Tri-tert-butylphenol,  
 butyliertes Hydroxyltoluol (BHT),  
 2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol,  
 2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol,  
 2-Butyl-4-methylphenol,  
 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol,  
 butyliertes Hydroxyanisol (BHA),  
 2,5-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ),  
 tert-Amylhydrochinon,  
 2,5-Di-amylhydrochinon,  
 3,5-Di-tert-butylcatechol,  
 Hydrochinon,  
 Hydrochinonmonomethylether,  
 Hydrochinonmonoethylether,  
 Hydrochinonmonobenzylether und

3,3,3',3'-Tetramethyl,1,1-spirobis-indan-5,5',6,6'-tetrol (Tetrol), und

d) wenigstens eine Zusatzkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem beständigen Stickstoffoxid und einem durch wenigstens eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe substituierten Hydroxylamin,

und ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), das sich vom ersten gehinderten oder ungehinderten Phenol unterscheidet, umfaßt.

#### Detaillierte Beschreibung der Erfindung

**[0025]** Es wurde entdeckt, daß die Kombination aus einem gehindertem bzw. ungehindertem Phenol mit einer Komponente mit niedrigem Stickstoffgehalt (beständiges Stickstoffoxid und/oder ein substituiertes Hydroxylamin) und/oder aus zwei unterschiedlichen gehinderten bzw. ungehinderten Phenolen, gegebenenfalls einschließlich eines Wasserstoffüberträgers, eine wirksame Behandlung zur Unterdrückung der Dienmonomerpolymerisation darstellt.

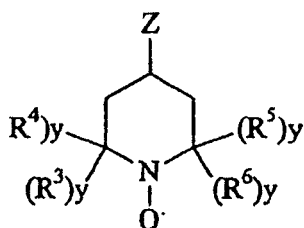
**[0026]** Geeignete Dienmonomere, die durch die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Verfahren polymerisationsinhibiert werden können, sind, ohne darauf beschränkt zu sein, 1,3-Butadien, substituiertes Butadien, Isopren, Chloropren und dergleichen. Vorzugsweise ist das Dienmonomer 1,3-Butadien (BD).

#### Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt

**[0027]** Die Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt sind beständige Stickstoffoxide wie sie weiter unten beschrieben werden, oder andere Verbindungen, die ein oder nur wenige N-Atome in ihren Molekülen enthalten. Verbindungen mit lediglich einem einzigen N-Atom werden für bestimmte Ausführungsformen der Erfindung bevorzugt. Konkrete Beispiele für geeignete Hydroxylamine, die mit wenigstens einer Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe substituiert sind, sind, ohne darauf beschränkt zu sein, N-Ethylhydroxylamin (EHA), N,N'-Diet-hylhydroxylamin (DEHA), N-Ethyl-N-methylhydroxylamin (EMHA), N-Isopropylhydroxylamin (IPHA), N,N'-Di-butylhydroxylamin (DBHA), N-Amylhydroxylamin (AHA), N-Phenylhydroxylamin (PHA) und andere sowie Ge-mische davon.

#### Beständiges Stickstoffoxid

**[0028]** Das beständige Stickstoffoxid der Zusammensetzung, die für die Inhibierungspolymerisation der Dien-verbindungen in Frage kommt, ist, ohne darauf beschränkt zu sein, ein solches der Formel:



worin  $R^3$ – $R^6$  dieselbe oder unterschiedliche Bedeutungen haben und unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus unverzweigten, verzweigten oder zyklischen  $C_{1-9}$ -Alkylgruppen, vor-

zugsweise C<sub>1-3</sub>-Alkylgruppen, worin y einen Wert von 1-6 aufweist, und Z ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxyl-, Aryl-, Alkarylgruppen, heterocyclischen Alkylgruppen, und wenn Z C-Atome enthält, die Zahl dieser C-Atome 1-9, vorzugsweise 1-3, beträgt.

**[0029]** Beispiele für konkrete beständige Stickstoffoxide, die für die erfindungsgemäße Zusammensetzung geeignet sind und unter die obige Formel fallen, sind, ohne darauf beschränkt zu sein, 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxyl (TEMPO), 4-OXO TEMPO, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-on, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl-2-acetat, 1-Oxyl-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidin-4-yl-5-ethylhexanoat und Gemische davon.

#### Ungehinderte oder gehinderte Phenole

**[0030]** Gehinderte oder ungehinderte Phenole für die erfindungsgemäße polymerisationsinhibierte Zusammensetzung, sind tert-Butylcatechol (TBC), tert-Butylhydrochinon (TBHQ), 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP), 2,4-Di-tert-butylphenol, 2,5-Di-tert-butylphenol, 2,6-Di-tert-butylphenol, 2,4,6-Tri-tert-butylphenol, butyliertes Hydroxyltoluol (BHT, bekannt auch als 2,6-Di-tert-butyl-paracresol und 2,6-Di-tert-butyl-4-methyl-Phenol), 2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol, 2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol, 2-Butyl-4-methylphenol, 2-tert-Butyl-4-methoxyphenol, butyliertes Hydroxyanisol (BHA), 2,5-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ), tert-Amylhydrochinon, 2,5-Di-amylhydrochinon, 3,5-Di-tert-butylcatechol, Hydrochinon, Hydrochinonmonomethylether, Hydrochinonmonoethylether, Hydrochinonmonobenzylether und 3,3,3',3'-Tetramethyl,1,1-spiro-bis-indan-5,5',6,6'-tetrol (Tetrol), und Gemische davon. Bevorzugte gehinderte Phenole sind, ohne darauf beschränkt zu sein, BHT, TBC, TBHQ und DTBMP.

**[0031]** Werden in der Zusammensetzung zwei gehinderte Phenole verwendet, umfassen die beiden bevorzugten Kombinationen, ohne darauf beschränkt zu sein, TBHQ mit BHT und TBHQ und DTBMP.

#### Wasserstoffüberträger

**[0032]** Als Wasserstoffüberträger kommt jede Verbindung in Frage, die leicht Wasserstoff abgibt. Wasserstoffüberträger werden erfindungsgemäß gegebenenfalls verwendet, bevorzugt jedoch dann, wenn die Zusammensetzung kein beständiges Stickstoffoxid enthält, dafür jedoch zwei unterschiedliche gehinderte oder ungehinderte Phenole. Für die erfindungsgemäße Polymerisationsinhibierungszusammensetzung kommen als Wasserstoffüberträger, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein, Naphthalin, Anthracen, Decalin, Hydrochinolin, 1,2,3,4-tetrahydronaphthalen (TETRALIN®, DuPont), 9,10-Dihydroanthacen, Fluoren ( $\alpha$ -Diphenylenemethan), Squalan (bekannt auch als Perhydrosqualen, 2,6,10,15,19,23-hexamethyltetracosan, Spinacen und Dodecahydrosqualan), Squalene (Spinacen), Tetramethylhydrochinolin und Gemische davon in Frage.

#### Mengenanteile

**[0033]** Die wirksamen Mengen an gehinderten bzw. ungehinderten Phenolen, Wasserstoffüberträgern und erfindungsgemäßen beständigen Stickstoffoxiden zur Inhibierung der Polymerisation einer Dienverbindung beeinflusst, ohne darauf beschränkt zu sein, eine Reihe von Faktoren wie z.B. die Art der Dienverbindung, deren Konzentration, die umgebende Temperatur und der umgebende Druck der Dienverbindung, die Art der konkreten gehinderten oder ungehinderten Phenole, Wasserstoffüberträger und beständigen Stickstoffoxide usw. Dennoch können hinsichtlich der wirksamen Mengenanteile der gehinderten oder ungehinderten Phenole, beständigen Stickstoffoxide und Wasserstoffüberträger in der Dienverbindung einige allgemeine Richtlinien gegeben werden.

**[0034]** Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann 1–10,000 ppm, vorzugsweise 1–5000 ppm gehinderter oder ungehindertes Phenol, gegebenenfalls 1–10,000 ppm, vorzugsweise 1–400 bzw. 500 ppm Wasserstoffüberträger und 1–10,000 ppm, vorzugsweise 1–5000 ppm beständiges Stickstoffoxid, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an zu behandelnder Dienverbindung, enthalten.

**[0035]** Beim Aufbringen einer Zusammensetzung bzw. eines Komponentengemisches auf die Dienverbindung liegt das erste gehinderte oder ungehinderte Phenol vorzugsweise in einem Bereich von 1–30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, wohingegen der Anteil der zweiten Komponente (zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol bzw. die Komponente mit niedrigem Stickstoffgehalt) vorzugsweise in einem Bereich von 5–45 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, liegt. Vorzugsweise enthält die Zusammensetzung 5–10 Gew.-% des ersten gehinderten oder ungehinderten Phenols und 10–20 Gew.-% der zweiten Komponente. Der Rest der Zusammensetzung kann auf ein beliebiges inertes Lösungsmittel einschließlich

Dimethylformamid (DMF), N-Methylpyrrolidon (NMP), und so weiter und Gemische davon, ohne darauf beschränkt zu sein, entfallen.

**[0036]** Die Komponenten der Zusammensetzung können einfach miteinander vermischt werden. Sie können vor der Zugabe zur dienaromatischen Verbindung miteinander zu einer einzigen Zusammensetzung vermischt werden, obwohl sie auch getrennt der Dienverbindung zugesetzt werden können.

**[0037]** Die Erfindung wird nachfolgend Anhand von konkreten Beispielen illustriert, welche die Erfindung eingehender beschreiben sollen, sie jedoch nicht einschränken sollen.

Prüfung auf Popcornpolymer-Wachstum in einem Reagenzgefäß bzw. in einer Petrischale (Die „Popcorn Polymer Glass Tube Reaction-Prüfmethode“)

**[0038]** Die „Popcorn Polymer Glass Tube Reaction-Prüfmethode“ ermöglicht die Bewertung vieler Proben gleichzeitig und wird wie folgt durchgeführt:

1. Zuerst werden BD-Popcornpolymer-„Keime“ hergestellt (die Keime in den erfindungsgemäßen Beispielen wurden 1996 aus einem BD-Lagertank erhalten). Man aktiviert die Popcornpolymer-„Keime“ über Nacht mit einer 150-W-Flutlichtlampe. Danach werden sie in eine Petrischale gegeben und zugedeckt. Anschließend werden sie mit dem weißen Licht der Lampe während ca. 20 Stunden bestrahlt. Die Lampe befindet sich dabei in einem Abstand von 30,5 cm über der Petrischale.
2. In Reaktionsgefäße gibt man jeweils 1 ml deionisiertes Wasser. Diesem fügt man dann ca. 0,6200 g BD-Popcorn-„Keime“ hinzu. Anschließend wird gegebenenfalls ein Inhibitor zugesetzt, wonach man das Reaktionsgefäß mit einem TEFLON-Stutzen dicht verschließt. Um das Gefäß hermetisch zu verschließen, verwendet man eine den Stutzen verschließende Metallkappe. Mit Hilfe einer gasdichten Spritze werden dann über einen Membrandurchlaß an der Spitze des TEFLON-Stutzens 15 ml Butadienmonomer in das Reaktionsgefäß eingespritzt.
3. Anschließend wird das die BD-Popcorn-„Keime“ und das BD-Monomer enthaltende Reaktionsgefäß in einem Blockinkubatorbad gegeben, das eine konstante Temperatur von 60°C aufrecht zu erhalten vermag. Die Prüfung wird im Verlaufe von 14–28 Tagen durchgeführt. Anschließend wird das Reaktionsgefäß aus dem Inkubatorbad genommen.
4. Anschließend entläßt man das BD aus dem Gefäß durch langsames Öffnen der den Stutzen verschließenden Metallkappe. Dann wird das Reaktionsgefäß langsam geöffnet und das Wasser/BD-Gemisch wird dekantiert. Das feuchte Polymer wird dann mit n-Heptan so lange gespült, bis dieses praktisch trübungsfrei ist. Dann wird zur weiteren Trocknung des Polymers Stickstoff in das Reaktionsgefäß geblasen. Das Popcornpolymer wird dann mit einer Pinzette und einem Spatel sorgfältig entfernt und dann in ein 100 ml-Becher gegeben. Anschließend wird es 3 x mit 30 ml-Anteilen an n-Heptan gewaschen.
5. Anschließend wird die Popcornpolymer-Probe in eine Petrischale überführt. Diese gibt man dann in einen Vakuumofen. Dort wird die Probe bei 100°C unter einem Vakuum von 30 mm Hg 30 Minuten getrocknet. Anschließend entnimmt man die Schale samt Probe dem Ofen. Danach gibt man die Petrischale mit der Popcornpolymer-Probe in einen Desikkator. Anschließend wird 1 Stunde lang abgekühlt und das Gewicht des Popcornpolymers festgestellt. Die Gewichtszunahme des Polymers erhält man durch Subtraktion des Gewichts der Ausgangskeime vom Gesamtpopcornpolymergewicht.

#### Ergebnisse

**[0039]** Tabelle I enthält die Ergebnisse des oben beschriebenen Prüfverfahrens unter Verwendung von 3 Kontrollen (Blindwerte), der erfindungsgemäßen Zusammensetzung A und einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung, und zwar eines Gemisches aus TEMPO und TBC (Bsp. 5). Die Zusammensetzung A besteht zu 29% aus 85% aktives TBC, zu 25% aus 85% DEHA und zu 46% aus DMF.

Tabelle I

Polymerisationsinhibierung mit verschiedenen Komponenten

Bsp.	Additiv	Konzentration (ppm)	Polymerbildung mg/15 ml	% Inhibierung
1	---	---	1,436	N/a
2	---	---	1,920	N/a
3	---	---	2,080	N/a
4	Zusammen- setzung A	250	700	61
5	TEMPO TBC	125 570	570	69

Tabelle II

Polymerisationsinhibierung mit verschiedenen Komponenten

**[0040]** Die nachfolgenden Daten fassen die Ergebnisse von ausgewählten, erfindungsgemäßen Additivkombinationen zusammen.

Bsp.	Additive	Konzentration (ppm)	Polymerbildung mg/15 ml	% Inhibierung
6	---	---	1,100	N/a
7	TEMPO	250	550	50
8	TBHQ	250	770	30
9	Zusammen- setzung A	250	937	15
10	TBHQ DTBMP	146 104	230	80
11	TEMPO TBHQ	125 125	620	44

**[0041]** Aus Tabelle II geht hervor, daß Beispiel 10 und 11 unter Verwendung einer zweiten Komponente mit TBHQ mehr % Inhibierung als Beispiel 8 unter ausschließlicher Verwendung von TBHQ ergeben.

Tabelle III

Polymerisationsinhibierung mit verschiedenen Komponenten

**[0042]** Die nachfolgenden Daten fassen die Ergebnisse von ausgewählten, erfindungsgemäßen Additivkombinationen zusammen.



Bsp.	Additive	Konzentration (ppm)	Polymerbildung mg/15 ml	% Inhibierung
12	---	---	476	N/a
13	---	---	468	N/a
14	Umformulierte Zusammen- setzung A	250	20	96
15	Originalzusam- mensetzung A*	250	< 20	96
16	TEMPO	125	30	94
	TBC	125		
17	TEMPO	125	83	83
	DTBMP	125		
18	TEMPO	250	80	83
19	DTBMP	250	108	77

\* Das Endgewicht liegt unter dem Ausgangsgewicht. Dies beruht vermutlich auf einem Irrtum bei der Ermittlung des Ausgangsgewichtes oder auf einem Verlust einer sehr geringen Menge während des Waschens des Polymers. Außerdem ergab die visuelle Prüfung eindeutig, daß sich die ursprüngliche Zusammensetzung A nicht von der umformulierten Zusammensetzung A unterschied, die ihrerseits mit der Zusammensetzung A identisch war, nur daß sie kein DMF als Lösungsmittel enthielt.

**[0043]** Es wird festgestellt, daß die erfindungsgemäßen Beispiele 16 und 17 bessere oder zumindest ebenso gute Ergebnisse erzielen ließen wie Vergleichsbeispiel 18 bei ausschließlicher Verwendung der gleichen Menge an teurerem TEMPO und besserer Ergebnisse als Vergleichsbeispiel 19 unter ausschließlicher Verwendung einer gleichen Menge DTMP.

#### Beispiele 20–25

**[0044]** Die BD-Popcornpolymer-Prüfmethode, wie sie oben beschrieben wurde, wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von POLYFREE 150 (PF 150), POLYFREE 595 (PF595), tert-Butylcatechol (TBC) mit einem erfindungsgemäßen Versuchsgemisch aus 125 ppm 2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP) und 125 ppm 2,6-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ) (Beispiel 37) zu vergleichen. POLYFREE 150 und POLYFREE 595 sind handelsübliche Polymerisationsinhibitoren der FA. Baker Petrolite Corporation.

**[0045]** POLYFREE 595 erwies sich als nicht so wirksam wie TBC bei gleicher Dosierung, ergab jedoch eine 61%-ige Verbesserung gegenüber dem Blindwert. Das erfindungsgemäße Gemisch aus Beispiel 37 erwies sich als günstiger als POLYFREE 150 bei derselben Konzentration.

#### Beispiele 26–29

**[0046]** Die BD-Popcornpolymer-Prüfmethode, wie sie oben beschrieben wurde, wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von ausschließlich TEMPO (Bsp. 26), ausschließlich Zusammensetzung A (Bsp. 27) mit dem erfindungsgemäßen Gemisch aus BHT, DTBHQ und dem Wasserstoffüberträger 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin bei zwei unterschiedlichen Konzentrationen (Bsp. 28 und 29) zu vergleichen. 800 ppm des erfindungsgemäßen Gemisches ergaben die besten Resultate (70%-ige Inhibierung).

**[0047]** Die BD-Popcornpolymer-Prüfmethode, wie sie oben beschrieben wurde, wurde durchgeführt, um die Wirksamkeit von ausschließlich Zusammensetzung A (Bsp. 31) mit einem erfindungsgemäßen Gemisch aus TBC und TEMPO (Bsp. 32), einem erfindungsgemäßen Gemisch aus DTBMP und TEMPO (Bsp. 33) und TEMPO allein (Bsp. 34) jeweils bei einer Gesamtkonzentration von 250 ppm zu vergleichen. Das erfindungsgemäße Versuchsgemisch aus Beispiel 32 ergab mit Zusammensetzung A (Beispiel 31) vergleichbare Resultate und das erfindungsgemäße Gemisch aus Beispiel 33 ergab mit TEMPO allein genommen (Beispiel 34) vergleichbare Resultate.

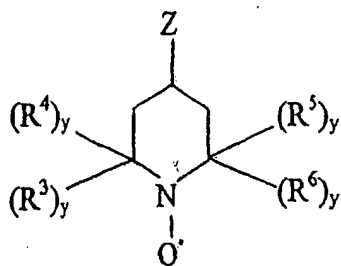
**[0048]** In der obigen Beschreibung wurde die Erfindung anhand spezifischer Ausführungsformen beschrieben, wobei sich diese als wirksam erwies bei der Bereitstellung einer Zusammensetzung für die Inhibierung der Polymerisation von Dienverbindungen wie Butadien. Es ist jedoch offensichtlich, daß unterschiedliche Modifikationen und Abänderungen möglich sind, ohne daß vom Anspruchsumfang, wie er in den beigefügten Patentansprüchen angegeben ist, abgewichen wird. Die Beschreibung dient daher eher der Illustrierung und hat nicht einschränkenden Charakter. So z.B. fallen in den Umfang der vorliegenden Erfindung auch andere, konkret nicht erprobte spezifische Kombinationen von Komponenten mit anderen Mengenanteilen bzw. -verhältnissen oder Komponenten, die auf andere Weise zugefügt wurden, sofern sie den beanspruchten Parametern entsprechen, konkret jedoch nicht in einer bestimmten Zusammensetzung zur Verbesserung der Polymerisationsinhibierung identifiziert oder erprobt wurden.

### Patentansprüche

#### 1. Polymerisationsinhibierte Dienzusammensetzung, die

- a) eine Dienverbindung,
- b) ein erstes gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:  
tert-Butylcatechol (TBC),  
tert-Butylhydrochinon (TBHQ),  
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP),  
2,4-Di-tert-butylphenol,  
2,5-Di-tert-butylphenol,  
2,6-Di-tert-butylphenol,  
2,4,6-Tri-tert-butylphenol,  
butyliertes Hydroxyltoluol (BHT),  
2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol,  
2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol,  
2-Butyl-4-methylphenol,  
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol,  
butyliertes Hydroxyanisol (BHA),  
2,5-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ),  
tert-Amylhydrochinon,  
2,5-Di-amyhydrochinon,  
3,5-Di-tert-butylcatechol,  
Hydrochinon,  
Hydrochinonmonomethylether,  
Hydrochinonmonoethylether,  
Hydrochinonmonobenzylether und  
3,3,3',3'-Tetramethyl,1,1-spirobis-indan-5,5',6,6'-tetrol (Tetrol), und
- c) wenigstens eine Zusatzkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem beständigen Stickstoffoxid und einem durch wenigstens eine Alkyl-, Aryl- oder Alkylarylgruppe substituierten Hydroxylamin, und ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), das sich vom ersten gehinderten oder ungehinderten Phenol unterscheidet, umfaßt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei dem die Zusatzkomponente c) ein beständiges Stickstoffoxid der Formel



ist, worin  $R^3$ – $R^6$  dieselbe oder unterschiedliche Bedeutungen haben und unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus unverzweigten, verzweigten oder zyklischen  $C_{1-9}$ -Alkylgruppen worin  $y$  einen Wert von 1-6 aufweist, und  $Z$  ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxyl-, Aryl-, Alkarylgruppen, heterocyclischen Alkylgruppen, und wenn  $Z$  C-Atome enthält, die Zahl dieser C-Atome 1-9 beträgt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei dem die Zusatzkomponente c) das beständige Stickstoffoxid 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei dem die Zusatzkomponente c) ein substituiertes Hydroxylamin ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

N-Ethylhydroxylamin (EHA),  
N,N'-Diethylhydroxylamin (DEHA),  
N-Ethyl-N-methylhydroxylamin (EMHA),  
N-Isopropylhydroxylamin (IPHA),  
N,N'-Dibutylhydroxylamin (DBHA),  
N-Amylhydroxylamin (AHA),  
N-Phenylhydroxylamin (PHA),  
und dergleichen und Gemischen davon.

5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, bei dem die Zusatzkomponente c) ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), ist.

6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, bei der diese zwei gehinderte Phenole, ausgewählt aus den Kombinationen der Gruppe, bestehend aus

a) DTBHQ und BHT und  
b) DTBHQ und DTBMP, umfaßt.

7. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–6, die außerdem noch einen Wasserstoffüberträger umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin,  
9,10-Dihydroanthracen,  
Fluoren ( $\alpha$ -Diphenylenmethan),  
Squalan,  
Squalen und  
Tetramethylhydrochinon.

8. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–7, bei der der Mengenanteil des ersten gehinderten bzw. ungehinderten Phenols in einem Bereich von 1–20 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt und der Mengenanteil der Zusatzkomponente in einem Bereich von 5–45 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt.

9. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–7, bei der der Mengenanteil des ersten gehinderten bzw. ungehinderten Phenols in einem Bereich von 1–30 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt und der Mengenanteil der Zusatzkomponente in einem Bereich von 5–45 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–9, bei der das Dien Butadien ist.

11. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1–10, bei der das erste gehinderte oder ungehinderte Phenol in einer Menge von 1–10,000 ppm, bezogen auf die Zusammensetzung, und die zweite Komponente

in einer Menge von 1–10,000 ppm, bezogen auf die Gesamtmenge an Dien, vorliegt.

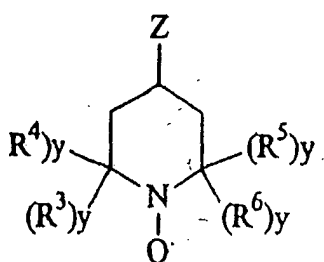
12. Verfahren zur Inhibierung der Polymerisation von Dienverbindungen, das die Zugabe einer wirksamen polymerisationsinhibierenden Menge einer Zusammensetzung, umfaßt, die

b) ein erstes gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus:

tert-Butylcatechol (TBC),  
tert-Butylhydrochinon (TBHQ),  
2,6-Di-tert-butyl-4-methoxyphenol (DTBMP),  
2,4-Di-tert-butylphenol,  
2,5-Di-tert-butylphenol,  
2,6-Di-tert-butylphenol,  
2,4,6-Tri-tert-butylphenol,  
butyliertes Hydroxyltoluol (BHT),  
2,6-Di-tert-butyl-4-nonylphenol,  
2,6-Di-tert-butyl-4-sec-butylphenol,  
2-Butyl-4-methylphenol,  
2-tert-Butyl-4-methoxyphenol,  
butyliertes Hydroxyanisol (BHA),  
2,5-Di-tert-butylhydrochinon (DTBHQ),  
tert-Amylhydrochinon,  
2,5-Di-amylhydrochinon,  
3,5-Di-tert-butylcatechol,  
Hydrochinon,  
Hydrochinonmonomethylether,  
Hydrochinonmonoethylether,  
Hydrochinonmonobenzylether und  
3,3,3',3'-Tetramethyl,1,1-spirobis-indan-5,5',6,6'-tetrol (Tetrol), und

c) wenigstens eine Zusatzkomponente, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Komponenten mit niedrigem Stickstoffgehalt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus einem beständigen Stickstoffoxid und einem durch wenigstens eine Alkyl-, Aryl- oder Alkarylgruppe substituierten Hydroxylamin, und ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), das sich vom ersten gehinderten oder ungehinderten Phenol unterscheidet, umfaßt.

13. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Zusatzkomponente c) ein beständiges Stickstoffoxid der Formel



ist, worin R³–R⁶ dieselbe oder unterschiedliche Bedeutungen haben und unabhängig voneinander ausgewählt werden aus der Gruppe, bestehend aus unverzweigten, verzweigten oder zyklischen C<sub>1-9</sub>-Alkylgruppen worin y einen Wert von 1-6 aufweist, und Z ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Sauerstoff, Alkyl-, Alkoxy-, Hydroxyl-, Aryl-, Alkarylgruppen, heterocyclischen Alkylgruppen, und wenn Z C-Atome enthält, die Zahl dieser C-Atome 1-9 beträgt.

14. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Zusatzkomponente c) das beständige Stickstoffoxid 2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) ist.

15. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Zusatzkomponente c) ein substituiertes Hydroxylamin ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

N-Ethylhydroxylamin (EHA),  
N,N'-Diethylhydroxylamin (DEHA),  
N-Ethyl-N-methylhydroxylamin (EMHA),  
N-Isopropylhydroxylamin (IPHA),  
N,N'-Dibutylhydroxylamin (DBHA),

N-Amylhydroxylamin (AHA),  
N-Phenylhydroxylamin (PHA),  
und dergleichen und Gemischen davon.

16. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem die Zusatzkomponente c) ein zweites gehindertes oder ungehindertes Phenol, ausgewählt aus der Gruppe b), ist.

17. Verfahren nach Anspruch 12, bei dem diese zwei gehinderte Phenole, ausgewählt aus den Kombinationen der Gruppe, bestehend aus  
c) DTBHQ und BHT und  
d) DTBHQ und DTBMP, umfaßt.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 12–17, bei dem die Zusammensetzung außerdem noch einen Wasserstoffüberträger umfaßt, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus  
1,2,3,4-Tetrahydronaphtalin,  
9,10-Dihydroanthracen,  
Fluoren ( $\alpha$ -Diphenylenmethan),  
Squalan,  
Squalen und  
Tetramethylhydrochinon.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 12–18, bei dem der Mengenanteil des ersten gehinderten bzw. ungehinderten Phenols in einem Bereich von 1–20 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt und der Mengenanteil der Zusatzkomponente in einem Bereich von 5–45 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 12–18, bei dem der Mengenanteil des ersten gehinderten bzw. ungehinderten Phenols in einem Bereich von 1–30 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt und der Mengenanteil der Zusatzkomponente in einem Bereich von 5–45 Gew.-% der Zusammensetzung, die Dienverbindung ausgeschlossen, liegt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 12–20, bei der das Dien Butadien ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen