



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公告本

(11) 證書號數：TW I863929 B

(45) 公告日：中華民國 113 (2024) 年 12 月 01 日

(21) 申請案號：108134552

(22) 申請日：中華民國 108 (2019) 年 09 月 25 日

(51) Int. Cl. : C07C7/20 (2006.01)

C07C225/26 (2006.01)

(30) 優先權：2018/09/28 美國

62/738,342

(71) 申請人：美商藝康美國公司 (美國) ECOLAB USA INC. (US)

美國

(72) 發明人：瑪西爾 強納森 MASERE, JONATHAN (GB)

(74) 代理人：閻啓泰；林景郁

(56) 參考文獻：

JP 2003-55288A

期刊 VELIKOV A. et al. "Inhibited Oxidation of Cumene and Polymerization of Styrene Investigated by Solution Microcalorimetry" JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY Vol. 57 1 August 1999 page: 473-486

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 34 頁

(54) 名稱

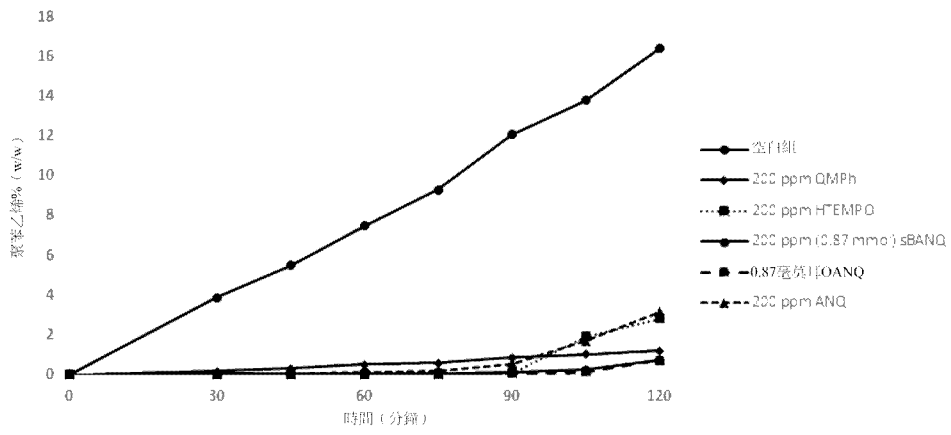
胺基-醌抗聚合劑及使用方法

(57) 摘要

描述用於抑制一單體（例如，苯乙烯）組合物聚合之方法及組合物，所述方法及組合物使用一胺化醌抗聚合劑，諸如一具有一或多個二級胺基或三級胺基之胺化苯醌或胺化萘醌抗聚合劑。所述胺化醌抗聚合劑可伴隨極少含硝醌基的抗聚合劑或不伴隨含硝醌基的抗聚合劑使用，但仍在一含單體之組合物中提供極佳抗聚合劑活性。

Described are methods and composition for inhibiting polymerization of a monomer (e.g., styrene) composition using an aminated quinone antipolymerant, such as an aminated benzoquinone or aminated naphthoquinone antipolymerant having one or more secondary or tertiary amine group(s). The aminated quinone antipolymerant can be used with little or no nitroxyl group containing antipolymerant yet still provide excellent antipolymerant activity in a monomer-containing composition.

指定代表圖：



【圖1】



I863929

【發明摘要】

【中文發明名稱】 胺基-醌抗聚合劑及使用方法

【英文發明名稱】 AMINO-QUINONE ANTIPOLYMERANTS AND
METHODS OF USING

【中文】

描述用於抑制一單體（例如，苯乙烯）組合物聚合之方法及組合物，所述方法及組合物使用一胺化醌抗聚合劑，諸如一具有一或多個二級胺基或三級胺基之胺化苯醌或胺化萘醌抗聚合劑。所述胺化醌抗聚合劑可伴隨極少含硝醯基的抗聚合劑或不伴隨含硝醯基的抗聚合劑使用，但仍在一含單體之組合物中提供極佳抗聚合劑活性。

【英文】

Described are methods and composition for inhibiting polymerization of a monomer (e.g., styrene) composition using an aminated quinone antipolymerant, such as an aminated benzoquinone or aminated naphthoquinone antipolymerant having one or more secondary or tertiary amine group(s). The aminated quinone antipolymerant can be used with little or no nitroxyl group containing antipolymerant yet still provide excellent antipolymerant activity in a monomer-containing composition.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 胺基-醌抗聚合劑及使用方法

【英文發明名稱】 AMINO-QUINONE ANTIPOLYMERANTS AND
METHODS OF USING

【技術領域】

相關申請案之交叉參考

【0001】 本申請案主張2018年9月28日申請之美國臨時專利申請案第62/738,342號之權益，所述申請案之揭示內容以全文引用之方式併入本文中。

【0002】 本發明係關於胺化醌抗聚合劑化合物之組合物及用途，其用於防止單體提前聚合。

【先前技術】

【0003】 滿載有烯系不飽和單體，如苯乙烯、異戊二烯、丁二烯之烴物料流的高溫處理可能極具挑戰性。在各種化學工業製程中，使用高溫來純化所述單體可能導致非所需及有問題的聚合物。此等乙烯系單體尤其在高溫下經由自由基聚合不合期望地聚合。類似地，含有乙烯系物種之烴物料流之運輸及儲存可導致提前聚合，除非向所述物料流中添加抗聚合劑。如此形成之聚合物可自溶液中沈澱以使製程設備結垢。移除污垢物變為必需。物理移除或清潔結垢設備通常很昂貴。此等非所期望的聚合反應亦導致生產效率損失及有價值產品消耗。非所期望的聚合反應在具有乙烯基芳族單體之組合物中尤其成問題

【0004】 為了防止非所期望的聚合反應，通常將自由基聚合抗聚合劑添加至製程流或儲存之組合物中。然而，此等化合物通常很快耗盡。舉例而言，在由於機械或加工問題導致緊急情況且無法添加更多抑制劑的情況下，先前添加

之抑制劑將被快速耗盡。隨後，非所需聚合反應將迅速再發生。

【0005】 本領域已知的聚合抑制劑之實例包含二烷基羥胺，諸如羥丙基羥胺（HPHA）及穩定的氮氧自由基。其他抑制劑包含N,N'-二烷基苯二胺、N,N'-二芳基苯二胺及N-芳基-N'-烷基苯二胺。醌二醯亞胺化合物亦為另一類抑制劑。然而，含氮氧化物之化合物可釋放NO_x，使得其使用在一些情況為不期望的。

【0006】 通常稱為「延遲劑」之其他類型的抗聚合劑化合物減緩聚合反應之速率。然而，其通常不如聚合抑制劑，尤其穩定的氮氧自由基有效。然而，聚合延遲劑通常不像聚合抑制劑那樣快地耗盡，因此其在緊急停機之情況下往往更有用。

【0007】 最初使用諸如硫及二硝基苯酚（DNP）化合物，例如2,6-二硝基苯酚、2,4-二硝基甲酚及2-第二丁基-4,6-二硝基苯酚（DNBP）之延遲劑。然而，DNP及硫延遲劑釋放NO_x及SO_x排放，使其使用成為問題。此外，基於DNP之延遲劑具有高毒性，因此處理基於DNP之抗聚合劑之人員的安全性係主要問題。

【0008】 設計用作DNP延遲劑之更安全替代物的一類化合物係基於醌甲基化物化學。醌甲基化物在靜態條件下減慢聚合物形成之速率，且不需要經常重新進料至製程流中。然而，一些醌甲基化物化合物未展現出良好穩定性。醌甲基化物化合物之實例在美國專利第4,003,800號、第5,583,247號及第7,045,647號中。苯乙烯的生產通常涉及抑制劑（例如，含氮氧化物抑制劑，諸如TEMPO）及延遲劑（例如，醌甲基化物）的使用。儘管在各種苯乙烯生產情況中期望消除含氮氧化物抑制劑，但發現僅使用延遲劑不能提供足夠的聚合抑制，其使得消除或最小化抑制劑使用變得困難。

【0009】 此技術領域中仍存在與用於抑制或減緩聚合反應之化合物之功效，以及穩定性及安全性問題相關的技術挑戰。儘管存在對毒性的擔憂，但基於DNP之抗聚合劑仍為可用的最有效延遲劑。出於安全考慮，需要抗聚合劑至

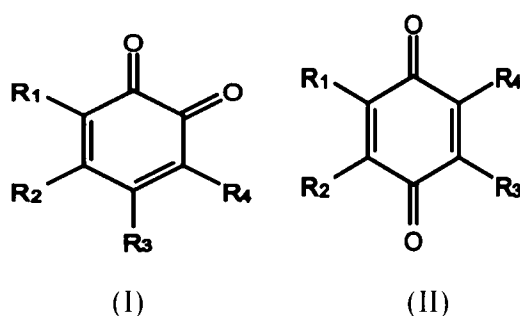
少與DNP型延遲劑一樣有效，但無毒性。

【發明內容】

【0010】 本揭示案係關於組合物及方法，所述組合物及方法包含或利用胺化醌抗聚合劑在各種製程及情況，諸如各種含單體之組合物之純化、分餾、分離、壓縮、運輸及儲存下抑制烯系不飽和單體（如苯乙烯及丁二烯）之聚合。有利地，胺化醌抗聚合劑可在不存在或僅存在極少的基於硝醌基之抗聚合劑之情況下使用，但其仍提供抑制溶液中單體聚合的極佳能力。

【0011】 使用本發明之胺化醌抗聚合劑組合物減輕了製程、運輸及儲存設備的結垢，同時避免了使用基於硝醌基之抗聚合劑的缺點。繼而，可大幅度降低純化單體產品之聚合物污染且使所述設備之維護成本減至最低。

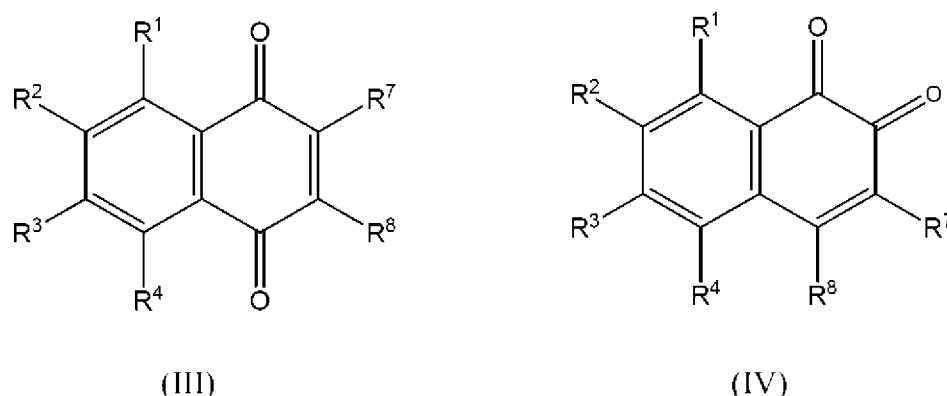
【0012】 在實施例中，本揭示案提供一種用於抑制含單體之組合物，或能夠形成單體之組合物中之單體聚合的方法。所述方法包含將胺化醌抗聚合劑添加至包括可聚合單體，或能夠形成可聚合單體之組合物中的步驟，所述抗聚合劑係式I或II之化合物：



其中 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之至少一者為 $-NR^5R^6$ ，其中 R^5 及 R^6 係選自由以下組成之群組：氫、1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，其限制條件為 R^5 及 R^6 均不為氫，且不為 $-NR^5R^6$ 之 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何一或多者係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、 SO_2Ar 、 $COOH$ 、 SO_3H 、 $COOR^9$ 、 $NHCOR^9$ 、 $OCOR^9$ ，其中 R^9 係選自烷基、芳基、

烷基芳基及芳基烷基，或不為 $-NR^5R^6$ 之 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何兩個相鄰基團形成一或多個環結構。在所述方法中，添加不伴隨或伴隨極少含硝醯基之抗聚合劑（小於50 wt%）之式I或II之胺化醯，或將所述胺化醯添加至包括可聚合單體，或能夠形成可聚合單體之組合物中，所述組合物不具有或具有極少（小於50 ppm）含硝醯基之抗聚合劑。

【0013】 在實施例中，式I或II之 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何兩個相鄰基團形成芳環結構，且提供如式III或IV之胺化醯抗聚合劑：



其中 $-R^7$ 及/或 $-R^8$ 中之一或兩者為 $-NR^5R^6$ ，其中 R^5 及 R^6 係選自由以下組成之群組：氫、1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，其限制條件為 R^5 及 R^6 均不為氫，且 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中之任何一或多者係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、 SO_2Ar 、 $COOH$ 、 SO_3H 、 $COOR^9$ 、 $NHCOR^9$ 、 $OCOR^9$ ，其中 R^9 係選自烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，或 R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中之兩個相鄰基團形成一或多個環結構。在所述方法中，添加不伴隨或伴隨極少如本文所描述之含硝醯基之抗聚合劑的式III或IV之胺化醯。

【0014】 在實施例中，可在用於添加至含單體之組合物，或能夠形成單體之組合物的組合物中提供胺化醯抗聚合劑。舉例而言，組合物可包含溶劑及固體組分，所述固體組分基本上由式I、II、III或IV之胺化醯抗聚合劑組成。可替代地，組合物可包含溶劑及式I、II、III或IV之胺化醯抗聚合劑，其限制條件為

組合物包含極少或不包含含硝醯基之抗聚合劑。

【0015】 在實施例中，本發明亦提供一種含胺化醯抗聚合劑之組合物，所述組合物包含或可以添加至一或多種可聚合單體，或一或多種能夠形成可聚合單體之化合物中，其中所述組合物包含式I、II、III或IV之胺化醯抗聚合劑，其限制條件為抗聚合劑不為4-苯胺基-1,2-萘醯。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖1為在存在本揭示案之各種胺化醯抗聚合劑（sBANQ、OANQ及ANQ）及比較抗聚合劑（QMPH及HTEMPO）的情況下，由苯乙烯單體溶液形成之聚苯乙烯聚合物之量的圖。

【實施方式】

【0017】 儘管本揭示案提供對較佳實施例之參考，但本領域熟習此項技術者應認識到，在不偏離本發明之精神及範疇之情況下，可在形式及細節上進行改變。對各個實施例之參考並不限制在此隨附的申請專利範圍之範疇。此外，本說明書中所闡述之任何實例並不意欲為限制性的且僅針對隨附申請專利範圍闡述多個可能的實施例中之一些。

【0018】 本發明之其他優點及新穎特徵將部分地闡述於以下描述中，且部分地對於本領域熟習此項技術者在研究以下內容時將變得顯而易見，或可經由實踐本發明之常規實驗習得。

【0019】 本揭示案提供包含胺化醯抗聚合劑以防止非所需聚合物形成之方法及組合物。胺化醯抗聚合劑化合物提供與許多含硝醯基之抗聚合劑類似的極佳抗聚合劑活性，且因此不必為了處理單體物料流而同時添加含硝醯基之抗聚合劑。繼而，此使得對於抑制單體組合物之聚合具有更大靈活性，諸如當不

建議使用含硝醯基之抗聚合劑時。本揭示案之組合物及方法的有利之處亦在於，其可避免原本將由使用含硝醯基抗聚合劑引起之 NO_x 排放之任何釋放，且亦無毒性。

【0020】 包含胺化醯抗聚合劑及任何一或多種視情況存在之組分的組合物可呈期望形式，諸如呈液體形式、乾燥形式或懸浮液或分散液形式。胺化醯抗聚合劑可在組合物中呈期望物理狀態，諸如呈溶解狀態、呈部分溶解狀態、呈懸浮狀態或呈乾混合物形式。此外，胺化醯抗聚合劑可在組合物中呈期望形式，諸如視情況呈顆粒形式。若胺化醯抗聚合劑呈顆粒形式，則粒子可視情況依據粒度（例如，一定尺寸範圍之粒子）及/或形狀來描述。組合物之形式及其中組分之狀態可藉由在瞭解胺化醯抗聚合劑之物理特性之情況下，選擇胺化醯抗聚合劑來選擇。

【0021】 組合物之形式及其中組分之狀態亦可受包含一或多種視情況存在之組分，諸如溶劑，或溶劑混合物，或如界面活性劑、分散劑等之其他賦形劑化合物影響。組合物之形式及其中組分之狀態亦可受溫度影響，且組合物特性可視情況在特定溫度下（例如，在儲存溫度（諸如 5°C 或更低）下，在室溫（ 25°C ）下，或在用於單體合成及/或加工之溫度（例如，約 100°C 或更高、約 150°C 、約 175°C 等）下之環境中描述。

【0022】 如所提及，胺化醯抗聚合劑組合物可包含其他組分，諸如溶劑、界面活性劑、分散劑等。若組合物中存在視情況存在之組分，則其可依據相對於胺化醯抗聚合劑之重量來描述。視情況存在之組分的存在重量可大於、約相同於或小於胺化醯抗聚合劑。

【0023】 如本文所用，術語「視情況存在之」或「視情況」意謂隨後描述之對象（例如，化合物）、事件（例如，加工步驟）或情況可發生但不必發生，且所述描述包含其中對象、事件或情況發生之情形，及其不發生之情形。

【0024】 本揭示案之組合物可包含彼等列舉之化合物，且視情況可在組合物中包含其他組分，但量極小（例如，依據「基本上由」所列舉組分「組成」之組合物來描述）。舉例而言，此類組合物可包含一或多種其他組分，但其量不超過總組合物之約1%（wt）、約0.5%（wt）、約0.1%（wt）或約0.01%（wt）。基本上由為胺化醌抗聚合劑（例如，溶解於溶劑中）之固體組分組成之組合物可視情況包含一或多種其他（例如，固體）組分，但其量小於總組合物重量之約1%（wt）。在「由」所列舉組分「組成」之組合物中，除了所列舉組分之外，不存在其他可量測量的組分。在一些實施例中，含硝醌基之抗聚合劑可視情況存在，其量小於總組合物之1%（wt）、0.5%（wt）、0.1%（wt）或0.01%（wt），且更佳地，組合物中不存在可偵測含量之含硝醌基之抗聚合劑。

【0025】 「抗聚合劑」泛指「聚合抑制劑」及「聚合延遲劑」，其為大體上抑制或減少由一或多種可自由基聚合化合物形成聚合物的化合物。

【0026】 在可聚合單體存在下，諸如含硝醌基之化合物（如HTEMPO）之「聚合抑制劑」在誘導時間期間抑制由彼等單體形成聚合物。在誘導時間過去之後，聚合物之形成以與不存在聚合抑制劑之情況下形成聚合物之速率實質上相同的速率發生。

【0027】 可包含如本文所揭示之胺化醌化合物的「聚合延遲劑」未展現誘導時間，但實際上一旦添加至可聚合單體組合物中，相對於在不存在聚合延遲劑之情況下形成聚合物之速率，降低聚合物形成發生之速率。

【0028】 與聚合延遲劑相反，聚合抑制劑一般快速耗盡。聚合延遲劑雖然減緩聚合反應速率，但不如聚合抑制劑有效。然而，聚合延遲劑通常不像聚合抑制劑那樣快地耗盡。

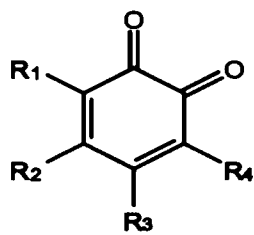
【0029】 如本文所用，描述本揭示案之實施例所用的修飾例如組合物中成分之類型或量、特性、可量測量、方法、位置、值或範圍的術語「實質上

(substantially)」及「基本上由.....組成」係指不以否定預期組成、特性、量、方法、位置、值或範圍的方式影響其總體所述之組成、特性、量、方法、位置、值或範圍的變動。預期特性之實例(僅以其非限制性實例之方式)包含分散性、穩定性、速率、溶解度及其類似物；預期值包含添加組分之重量、添加組分之濃度及其類似物。對改進之方法的影響包含由製程中所用材料之類型或量的變化、機器設置之可變性、環境條件對製程之影響及其類似物所引起之影響，其中影響之方式或程度不會否定一或多種預期特性或結果；及類似的相近考慮因素。當藉由術語「實質上」或「基本上由.....組成」進行修飾時，在此隨附之申請專利範圍包含此等材料類型及量之等效物。

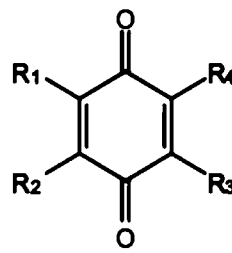
【0030】 如本文所用，描述本揭示案之實施例所用的修飾例如組合物中成分之量、濃度、體積、製程溫度、製程時間、產率、流動速率、壓力及類似值及其範圍的術語「約」係指可例如經由製備化合物、組合物、濃縮物或使用調配物所用之典型量測及操作程序；經由此等程序中的無意誤差；經由進行所述方法所用的起始物質或成分之製造、來源或純度的差異及類似的相近考慮因素而出現的數量變化。術語「約」亦涵蓋因調配物之老化而與特定起始濃度或混合物不同的量，及因混合或加工調配物而與特定起始濃度或混合物不同的量。當藉由術語「約」修飾時，在此隨附之申請專利範圍包含此等量之等效物。此外，除非受上下文具體限制，否則在採用「約」描述任何值範圍，例如「約1至5」之情況下，所述敘述意謂「1至5」及「約1至約5」及「1至約5」及「約1至5」。

【0031】 本揭示案之組合物及方法包含或使用具有胺化醌化學之抗聚合劑。在實施例中，胺化醌抗聚合劑包含具有至少兩個，且較佳兩個羰基(-R-C(O)-R-)，及至少一個，且較佳一個二級胺基或三級胺基(例如，參見本文所描述之NR⁵R⁶)之部分不飽和6碳環結構。

【0032】 在一些實施例中，胺化醌抗聚合劑係式I或II之化合物：



(I)



(II)

其中 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之至少一者為 $-NR^5R^6$ ，其中 R^5 及 R^6 係選自由以下組成之群組：氫、1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，其限制條件為 R^5 及 R^6 均不為氫，且不為 $-NR^5R^6$ 之 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何一或多者係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、 SO_2Ar 、 $COOH$ 、 SO_3H 、 $COOR^9$ 、 $NHCOR^9$ 、 $OCOR^9$ ，其中 R^9 係選自烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，或不為 $-NR^5R^6$ 之 $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何兩個相鄰基團形成一或多個環結構。

【0033】 若 R^5 及 R^6 中之一或兩者為烷基，則烷基可為不飽和、部分飽和或完全飽和的。完全飽和烷基包含甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基及二十四烷基。例示性部分飽和烷基包含基於如本文所描述之飽和烷基的彼等。部分飽和基團可具有一個不飽和基團（亦即，單不飽和烷基），諸如以油基或棕櫚油醯基為例，或多於一個不飽和基團（多不飽和，例如二不飽和、三不飽和等），諸如亞醇醯基、亞麻醯基及花生四烯醯基（arachidonoyl）。在較佳實施例中， R^5 為部分飽和或完全飽和烷基，諸如本文所描述，且 R^6 為氫。

【0034】 反映羰基及胺基在環上之位置，例示性胺化醯抗聚合劑可具有以下一般化學物質：2-胺基,1,4-苯醯、2,3-二胺基,1,4-苯醯、3,5-二胺基,1,4-苯醯、3-胺基,1,2-苯醯、4-胺基,1,2-苯醯、3,4-二胺基,1,2-苯醯、4,5-二胺基,1,2-苯醯、

3,6-二胺基,1,2-苯醌、4,6-二胺基,1,2-苯醌。一或多個胺基可為如本文所描述之子式-NR⁵R⁶的任何胺基。

【0035】 在一些實施例中，參考式I及II，R¹、R²、R³或R⁴中之一者為-NR⁵R⁶，R⁵為H，且R⁶係選自由以下組成之群組：1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。較佳R⁶係選自由以下組成之群組：2至22個碳原子，且更佳3至20個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。不為-NR⁵R⁶之R¹、R²、R³及R⁴中之三者較佳選自由氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基組成之群組，選自由氫及C1-C6烷基組成之群組，選自由氫及C1-C3烷基組成之群組，其中較佳地，不為-NR⁵R⁶之R¹、R²、R³及R⁴中之一者、兩者或三者為氫。

【0036】 例示性化合物包含2-烷基胺基-1,4-苯醌或2-芳基胺基-1,4-苯醌，諸如2-甲基胺基-1,4-苯醌、2-乙基胺基-1,4-苯醌、2-丙基胺基-1,4-苯醌、2-丁基胺基-1,4-苯醌、2-戊基胺基-1,4-苯醌、2-己基胺基-1,4-苯醌、2-苯基胺基-1,4-苯醌、2-庚基胺基-1,4-苯醌、2-辛基胺基-1,4-苯醌、2-壬基胺基-1,4-苯醌、2-癸基胺基-1,4-苯醌、2-十一烷基胺基-1,4-苯醌、2-十二烷基胺基-1,4-苯醌、2-十三烷基胺基-1,4-苯醌、2-十四烷基胺基-1,4-苯醌、2-十五烷基胺基-1,4-苯醌、2-十六烷基胺基-1,4-苯醌、2-十七烷基胺基-1,4-苯醌、2-十八烷基胺基-1,4-苯醌、2-油基胺基-1,4-苯醌、2-十九烷基胺基-1,4-苯醌、2-二十烷基胺基-1,4-苯醌、2-二十一烷基胺基-1,4-苯醌及2-二十二烷基胺基-1,4-苯醌，及其部分不飽和烷基（例如，單不飽和或多不飽和）衍生物。

【0037】 其他例示性化合物包含2-烷基胺基-(3、5及/或6-烷基)-1,4-苯醌或2-芳基胺基-(3、5及/或6-烷基)-1,4-苯醌，諸如2-甲基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌、2-乙基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌、2-丙基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌、2-丁基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌、2-戊基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌、2-己基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-苯醌及2-苯基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,4-

苯醌。

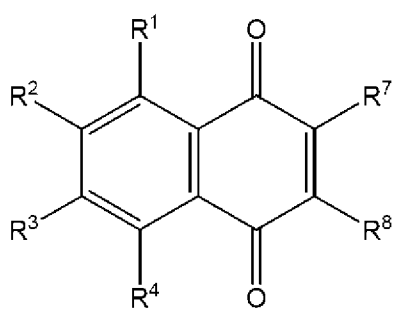
【0038】 例示性化合物包含4-烷基胺基-1,2-苯醌及4-芳基胺基-1,2-苯醌，諸如4-甲基胺基-1,2-苯醌、4-乙基胺基-1,2-苯醌、4-丙基胺基-1,2-苯醌、4-丁基胺基-1,2-苯醌、4-戊基胺基-1,2-苯醌、4-己基胺基-1,2-苯醌、4-苯基胺基-1,2-苯醌、4-庚基胺基-1,2-苯醌、4-辛基胺基-1,2-苯醌、4-壬基胺基-1,2-苯醌、4-癸基胺基-1,2-苯醌、4-十一烷基胺基-1,2-苯醌、4-十二烷基胺基-1,2-苯醌、4-十三烷基胺基-1,2-苯醌、4-十四烷基胺基-1,2-苯醌、4-十五烷基胺基-1,2-苯醌、4-十六烷基胺基-1,2-苯醌、4-十七烷基胺基-1,2-苯醌、4-十八烷基胺基-1,2-苯醌、4-油基胺基-1,2-苯醌、4-十九烷基胺基-1,2-苯醌、4-二十烷基胺基-1,2-苯醌、4-二十一烷基胺基-1,2-苯醌及4-二十二烷基胺基-1,2-苯醌，及其部分不飽和烷基（例如，單不飽和或多不飽和）衍生物。

【0039】 其他例示性化合物包含4-烷基胺基-(3、5及/或6-烷基)-1,2-苯醌及4-芳基胺基-(3、5及/或6-烷基)-1,2-苯醌，諸如4-甲基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌、4-乙基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌、4-丙基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌、4-丁基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌、4-戊基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌、4-己基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌及4-苯基胺基-(3、5及/或6-甲基)-1,2-苯醌。

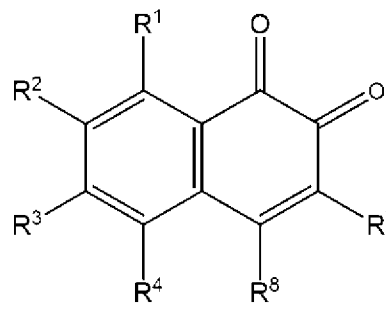
【0040】 在一些實施例中，參考式I及II， R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之兩者為 $-NR^5R^6$ ， R^5 為H，且 R^6 係選自由以下組成之群組：1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。較佳 R^6 係選自由以下組成之群組：2至22個碳原子，且更佳3至20個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。不為 $-NR^5R^6$ 之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之兩者較佳選自由氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基組成之群組，選自由氫及C1-C6烷基組成之群組，選自由氫及C1-C3烷基組成之群組，其中較佳地，不為 $-NR^5R^6$ 之 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之一者、兩者或三者為氫。

【0041】 例示性化合物包含2,5-二烷基胺基-1,4-苯醌（例如，2,5-雙(二烷基胺基)-1,4-苯醌）、2,3-二烷基胺基-1,4-苯醌、3,5-二烷基胺基-1,4-苯醌、2-烷基胺基-5-芳基胺基-1,4-苯醌、2-烷基胺基-3-芳基胺基-1,4-苯醌及3-烷基胺基-5-芳基胺基-1,4-苯醌，諸如2,5-雙(二甲基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二乙基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二丙基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二丁基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二戊基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二己基胺基)-1,4-苯醌、2,5-雙(二苯基胺基)-1,4-苯醌、2,3-二甲基胺基-1,4-苯醌、2-甲基胺基-3-乙基胺基-1,4-苯醌、2-甲基胺基-3-己基胺基-1,4-苯醌及2-甲基胺基-3-苯基胺基-1,4-苯醌。

【0042】 在實施例中，在式I或II中， $-R^1$ 、 $-R^2$ 、 $-R^3$ 及 $-R^4$ 中之任何兩個相鄰基團形成一或多個環結構，且提供如式III或IV之胺化醌抗聚合劑：



(III)



(IV)

其中 $-R^7$ 及/或 $-R^8$ 中之一或兩者為 $-NR^5R^6$ 。在 $-NR^5R^6$ 中， R^5 及 R^6 係選自由以下組成之群組：氫、1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，其限制條件為 R^5 及 R^6 均不為氫。此外， R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中之任何一或多者係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、 SO_2Ar 、 $COOH$ 、 SO_3H 、 $COOR^9$ 、 $NHCOR^9$ 、 $OCOR^9$ ，其中 R^9 係選自烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基可替代地， R^1 、 R^2 、 R^3 或 R^4 中之兩個相鄰基團（亦即， R^1 及 R^2 ； R^2 及 R^3 ；或 R^3 及 R^4 ）形成一或多個環結構。在所述方法中，添加不伴隨或伴隨極少如本文所描述之含硝醯基之抗聚合劑的式III或IV之胺化醌。

【0043】 例示性胺化萘醌抗聚合劑可具有以下之一般化學物質：2-胺

基,1,4-萘醌、2,3-二胺基,1,4-萘醌、2-胺基,1,3-萘醌、4-胺基,1,3-萘醌、2,4-二胺基,1,3-萘醌、3-胺基,1,2-萘醌、4-胺基,1,2-萘醌及3,4-二胺基,1,3-萘醌。

【0044】 式III或IV之胺基可為如本文所描述之子式-NR⁵R⁶的任何胺基。如本文所論述，若R⁵及R⁶中之一或兩者為烷基，則烷基可為不飽和、部分飽和或完全飽和的。在較佳實施例中，R⁵為部分飽和或完全飽和烷基，諸如本文所描述，且R⁶為氫。

【0045】 在式III或IV的一些實施例中，R⁷或R⁸中之任一者為-NR⁵R⁶，且R⁶係選自由以下組成之群組：1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，且R⁴為H。較佳R⁶係選自由以下組成之群組：2至22個碳原子，且更佳3至20個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。較佳R¹、R²、R³及R⁴係選自由氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基組成之群組，且更佳為氫、C1-6烷基或C1-3烷基。

【0046】 式III及IV之例示性化合物包含2-烷基胺基-1,4-萘醌及2-芳基胺基-1,4-萘醌，諸如2-甲基胺基-1,4-萘醌、2-乙基胺基-1,4-萘醌、2-丙基胺基-1,4-萘醌、2-丁基胺基-1,4-萘醌、2-戊基胺基-1,4-萘醌、2-己基胺基-1,4-萘醌、2-苯基胺基-1,4-萘醌（2-苯胺基-1,4-萘醌）、2-庚基胺基-1,4-萘醌、2-辛基胺基-1,4-萘醌、2-壬基胺基-1,4-萘醌、2-癸基胺基-1,4-萘醌、2-十一烷基胺基-1,4-萘醌、2-十二烷基胺基-1,4-萘醌、2-十三烷基胺基-1,4-萘醌、2-十四烷基胺基-1,4-萘醌、2-十五烷基胺基-1,4-萘醌、2-十六烷基胺基-1,4-萘醌、2-十七烷基胺基-1,4-萘醌、2-十八烷基胺基-1,4-萘醌、2-油基胺基-1,4-萘醌、2-十九烷基胺基-1,4-萘醌、2-二十烷基胺基-1,4-萘醌、2-二十一烷基胺基-1,4-萘醌及2-二十二烷基胺基-1,4-萘醌，及其部分不飽和烷基（例如，單不飽和或多不飽和）衍生物。

【0047】 其他例示性化合物包含2-烷基胺基-1,3-萘醌或2-芳基胺基-1,3-萘醌，諸如2-甲基胺基-1,3-萘醌、2-乙基胺基-1,3-萘醌、2-丙基胺基-1,3-萘醌、2-

丁基胺基-1,3-萘醌、2-戊基胺基-1,3-萘醌、2-己基胺基-1,3-萘醌及2-苯基胺基-1,3-萘醌（2-苯胺基-1,3-萘醌）。

【0048】 其他例示性化合物包含2-烷基胺基-(5、6、7及/或8-烷基)-1,4-萘醌及2-芳基胺基-(5、6、7及/或8-烷基)-1,4-萘醌，諸如2-甲基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌、2-乙基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌、2-丙基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌、2-丁基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌、2-戊基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌、2-己基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌及2-苯基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,4-萘醌。

【0049】 其他例示性化合物包含2-烷基胺基-(5、6、7及/或8-烷基)-1,3-萘醌及2-芳基胺基-(5、6、7及/或8-烷基)-1,3-萘醌，諸如2-甲基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌、2-乙基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌、2-丙基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌、2-丁基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌、2-戊基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌、2-己基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌及2-苯基胺基-(5、6、7及/或8-甲基)-1,3-萘醌。

【0050】 在一些實施例中，本揭示案提供一種含胺化醌抗聚合劑之組合物，所述組合物包含或可添加至一或多種可聚合單體，或一或多種能夠形成可聚合單體之化合物中，其中所述組合物包含式I、II、III或IV之胺化醌抗聚合劑，其限制條件為抗聚合劑不為4-苯胺基-1,2-萘醌。

【0051】 胺化醌化合物可藉由本領域中已知之任何一或多種方法製備。舉例而言，美國專利第3,114,755號揭示藉由使1,4-萘醌或1,4-萘醌與銅鹽與一級胺之可溶性錯合物反應，合成經單取代之胺基萘醌，諸如2-甲基胺基-1,4-萘醌、2-乙基胺基-1,4-萘醌、2-正丙基胺基-1,4-萘醌、2-異丙基胺基-1,4-萘醌、2-正丁基胺基-1,4-萘醌、2-第二丁基胺基-1,4-萘醌、2-烯丙基胺基-1,4-萘醌、2,5-雙(乙基胺基)-1,4-萘醌、2,5-雙(第二丁基胺基)-1,4-萘醌。美國專利3,379,739教示2,5-二芳

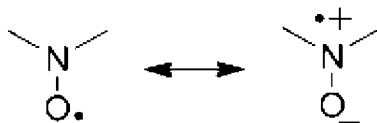
基胺基-1,4-苯醌化合物之產生。2,5-二胺基-1,4-苯醌之合成由發表於Mereyala等人（《合成 (Synthesis)》(第2期), 0187-0189, 2007) 中之文章描述。胺化苯醌及胺化萘醌之合成由MacGregor等人（《歐洲藥物化學雜誌 (European Journal of Medicinal Chemistry)》85, 191-206, 2014) 描述。

【0052】 胺化醌抗聚合劑，及組合物中之任何其他（視情況存在之）組分的量可以各種方式，諸如藉由組合物中之重量百分比（wt.%），或藉由胺化醌抗聚合劑的莫耳量描述。當其他組分與胺化醌抗聚合劑一起使用時，此類化合物亦可依據組合物中之重量比，或依據彼此之相對量來描述。

【0053】 如本文所論述，式I、II、III或IV中之任一者的胺化醌可不伴隨，或伴隨極少含硝醯基之抗聚合劑使用。若包含含硝醯基之抗聚合劑，則其可以極少量存在，諸如存在於包括可聚合單體之組合物中，其中含硝醯基之抗聚合劑完全不存在或以極少量存在（小於50 ppm）。

【0054】 舉例而言，在包括可聚合單體及胺化醌抗聚合劑之組合物中，含硝醯基之抗聚合劑可視情況存在，其量小於50 ppm、小於25 ppm、小於10 ppm、小於5 ppm、小於2.5 ppm、小於2 ppm、小於1.5 ppm、小於1 ppm、小於0.75 ppm 或小於0.5 ppm。

【0055】 含硝醯基之化合物將增長的（propagating）單體自由基捕獲在熱不穩定物種中且抑制聚合。硝醯基/氮氧化物基團，其亦可稱為胺-N-氧化物基團，為包含NO鍵及與氮連接之側基的官能基。氮氧（硝醯基）自由基為以氧為中心之自由基，其中自由電子在N-O鍵上離域。含氮氧化物之聚合抑制劑可包含有助於氮氧自由基穩定性之N-O共振結構。



【0056】 自本揭示案之組合物中排除，或以有限量使用之例示性含硝醯基

/氮氧化物之化合物包含但不限於：2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (TEMPO)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (HTMPO)、4-側氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (OTEMPO)、二第三丁基硝醯基、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丙氧基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-正丁氧基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-第三丁氧基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-第二丁氧基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基)哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-甲氧基乙氧基乙醯氧基)哌啶、硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、丁酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、辛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、月桂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、4-第三丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-烯丙氧基-哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-乙醯胺基哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(N-丁基甲醯胺基)哌啶、N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-己內醯胺、N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-十二烷基丁二醯亞胺、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2,3-二羥基丙氧基)哌啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-(2-羥基-4-氧雜戊氧基)哌啶及其混合物。參見例如，美國專利第9,266,797號。此等化合物中之任一者可以極低量（如本文所描述，小於50 ppm、25 ppm、10 ppm等）存在於可聚合單體組合物中，或可自組合物中完全排除。

【0057】 其他例示性含硝醯基/氮氧化物之化合物包含二或三個硝醯基。此類化合物可為雙-或參-化合物。例示性雙-氮氧化物及參-氮氧化物聚合抑制劑化合物包含丁二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、己二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、癸二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、正丁基丙二酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、鄰苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、間苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、對苯二

甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、六氫對苯二甲酸雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)酯、N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二醯胺、2,4,6-參-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪、2,4,6-參-[N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-均三嗪、4,4'-乙烯基雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)及其混合物。參見例如，美國專利第9,266,797號。此等化合物中之任一者可以極低量（如本文所描述，小於50 ppm、25 ppm、10 ppm等）存在於可聚合單體組合物中，或可自組合物中完全排除。

【0058】 胺化醯抗聚合劑可與溶劑或溶劑之組合一起存在於組合物中。溶劑或溶劑組合可經選擇以使得胺化醯抗聚合劑中之一或多者可溶於溶劑或溶劑組合中。若胺化醯抗聚合劑在環境條件下為液體，則可選擇可混溶溶劑。

【0059】 適用之溶劑包含其中胺化醯抗聚合劑可溶解或可穩定懸浮之任何溶劑。在一些實施例中，溶劑或溶劑組合可選自水溶性或水混溶性溶劑，諸如基於二醇之溶劑，及疏水性或烴溶劑，諸如芳族溶劑、石蠟族溶劑，或兩者之混合物。

【0060】 例示性二醇溶劑包含但不限於C₁-C₈二醇，諸如乙二醇、丙二醇、二乙二醇及三乙二醇，此類二醇之醚，諸如二乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、三乙二醇、三乙二醇單甲醚、液體聚乙二醇、二丙二醇、二丙二醇單甲醚、二丙二醇單乙醚及低分子量聚丙二醇及其類似物，以及其組合。可使用商業溶劑，諸如丁基卡必醇及丁基CELLOSOLVE™，其主要含有丁基CARBITOL™，丁基CARBITOL™主要由乙二醇單丁醚構成，且可購自陶氏（DOW）。

【0061】 其他例示性疏水性或烴溶劑包含重質芳族石腦油、甲苯、乙苯、異構己烷、苯、二甲苯（諸如鄰二甲苯、對二甲苯或間二甲苯）及其兩者或更多者之混合物。

【0062】 在一些實施例中，溶劑係選自二醇及芳族石腦油及其組合。

【0063】 胺化醌抗聚合劑（與一或多種視情況存在之組分）於溶劑或溶劑組合中之量可以一或多種方式，諸如藉由組合物中之組分的固體（wt）%或藉由組合物中之固體組分的莫耳量描述。

【0064】 作為一實例，可將胺化醌抗聚合劑之原料組合物溶解於溶劑中，直至約至少約0.00001%（wt）、至少約5%（wt）之濃度，諸如呈約0.00001%（wt）至約50%（wt）範圍內之量。

【0065】 可將一定量之包含胺化醌抗聚合劑的原料組合物添加至含單體之組合物，或能夠形成單體之組合物中，以提供處於可有效抑制單體聚合之濃度的抗聚合劑。

【0066】 經受由胺化醌引起之聚合抑制的可聚合單體可包含乙烯基或烯系不飽和基團。舉例而言，胺化醌抗聚合劑之組分及任何視情況存在之組分可添加至包含以下可聚合單體中之一或多者的組合物中：丙烯醛、丙烯酸、丙烯腈、烷基化苯乙烯、丁二烯、氯丁二烯、二乙烯基苯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、異戊二烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、 α -甲基苯乙烯、甲基丙烯腈、苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙酸乙烯酯、乙烯基甲苯及乙烯基吡啶。

【0067】 可聚合單體可存在於化合物之粗混合物、化合物之半精製混合物或化合物之全精製混合物中。舉例而言，可將胺化醌抗聚合劑添加至製程流中，所述製程流包含可聚合單體及與可聚合單體不同之一或多種其他組分。在方法中，可在加工步驟（諸如蒸餾）之前、期間或之後（或其組合）添加胺化醌抗聚合劑，其中組合物中之化合物彼此分離。胺化醌抗聚合劑可抑制加工系統中任何一或多個階段處之單體聚合，且因此減少或防止設備結垢。

【0068】 可替代地，可將胺化醌抗聚合劑添加至製程流中，所述製程流包含能夠形成為可聚合單體（例如，單體前驅物）之化合物，諸如乙苯（其為苯

乙烯之前驅物)。舉例而言，在實施例中，組合物可包含能夠形成呈非所需副產物形式之可聚合單體的化合物。在此情況下，若單體確實作為副產物形成，則胺化醌抗聚合劑之存在可抑制所述單體聚合，且因此可減少或防止設備結垢。

【0069】 在實踐模式中，將胺化醌抗聚合劑以可有效抑制單體聚合之期望濃度引入含單體之組合物，或包含能夠形成可聚合單體之化合物的組合物中。可將胺化醌抗聚合劑添加至包含一或多種可聚合單體，或一或多種能夠形成可聚合單體之化合物的組合物中。單體及/或形成單體之化合物可以任何濃度存在於組合物中，諸如以呈極小量 (ppm) 或其中單體及/或形成單體之化合物以大量存在於組合物中的量 (例如，50% (wt) 或更大)。例示性範圍係約5 ppm、約20 ppm、約50 ppm或約100 ppm (0.1%) 中之任一者至約10% (wt)、約25% (wt)、約50% (wt) 或約75% (wt) 中之任一者。在一些實踐模式中，使用在約50 ppm至約200 ppm範圍內之可聚合單體濃度。

【0070】 可基於以下來選擇包含單體及/或形成單體之化合物的組合物中之胺化醌抗聚合劑的量：單體/化合物類型；組合物中單體/化合物之量；具有單體/化合物之組合物的類型；組合物之任何加工、處理或儲存條件；及與胺化醌抗聚合劑不同且添加至組合物中之任何一或多種視情況存在之化合物的存在。胺化醌抗聚合劑可以提供期望程度之聚合抑制的量添加至組合物中。

【0071】 在實施例中，可以至少約0.10 ppm，諸如在約0.10 ppm至約50,000 ppm範圍內，在約0.10 ppm至約25,000 ppm範圍內，約0.10 ppm至約10,000 ppm、約25 ppm至約5,000 ppm、約25 ppm至約2,500 ppm、約50 ppm至約1,000 ppm、約50 ppm至約1,000 ppm、約75至約500 ppm、約100至300 ppm、約125至約275 ppm或約150至約250 ppm之量使用胺化醌抗聚合劑。

【0072】 在一些實踐模式中，在將含可聚合單體之組合物用不同於胺化醌之聚合抑制劑，諸如含氮氧化物基團之聚合抑制劑 (例如，HTEMPO等) 處理

之前或之後使用胺化醌抗聚合劑。在一些實踐模式中，在用含氮氧化物之聚合抑制劑處理組合物後，將胺化醌抗聚合劑添加至可聚合單體組合物中，且抑制劑已至少實質上耗盡，或以其他方式至少損失其大部分抑制劑活性。舉例而言，可在第一時間點將含硝醌基之聚合抑制劑添加至含單體之組合物中，且隨後可監測組合物以確定聚合物形成之任何增加及/或抑制劑之存在，且若存在聚合物形成之增加或抑制劑之減少，則可在第二時間點添加胺化醌抗聚合劑以保持對聚合的抑制。

【0073】 在其他實踐模式中，可在第一時間點將胺化醌抗聚合劑添加至含單體之組合物中，且隨後可在一或多個稍後時間點（例如，第二、第三等）將不同於胺化醌之適用於抑制聚合的一或多種其他化合物添加至組合物中。

【0074】 可以任何一或多種不同方法將胺化醌抗聚合劑添加至可聚合單體組合物中，諸如以單劑量添加抗聚合劑、連續添加、半連續添加、間歇添加或此等方法之任意組合。在連續添加中，可以恆定或可變速率添加胺化醌抗聚合劑。可基於含可聚合單體之組合物及其儲存、加工或以其他方式處理的方式選擇胺化醌抗聚合劑之添加方式。舉例而言，在涉及可聚合單體，或可形成可聚合單體之化合物自諸如蒸餾裝置之其他組件移動及分離的製程流中，可以連續或半連續方式添加胺化醌抗聚合劑以顧及不斷引入之新單體或單體前驅物。

【0075】 術語「結垢」係指形成聚合物、預聚物、寡聚物及/或其他材料，其將在操作設備之條件下變得不溶於物料流及/或自物料流沈澱且沈積於設備上。繼而，胺化醌抗聚合劑可稱為「防垢劑」，因為其防止或減少此類形成。

【0076】 視情況，可相對於不包含胺化醌抗聚合劑，或包含比較化合物之組合物，描述本揭示案之組合物抑制聚合的能力。可藉由在與不包含胺化醌抗聚合劑，或使用與本揭示案之抗聚合劑具有不同化學性質的抗聚合劑之組合物相比，包含胺化醌抗聚合劑之組合物的存在下，隨時間推移量測單體（例如，

苯乙烯) 組合物中聚合物(例如, 聚苯乙烯)之形成來理解胺化醌抗聚合劑的效果。

【0077】 舉例而言, 相比於相同條件下之具有非胺化醌(例如, 二丁基-1,4-苯醌)之組合物, 具有胺化醌抗聚合劑之本揭示案組合物抑制單體聚合超過50%、超過60%、超過70%、超過80%、超過85%、超過90%、超過92.5%、超過95%或超過97%。

【0078】 胺化醌抗聚合劑可與含有可聚合單體之組合物及「製程設備」結合使用, 「製程設備」諸如反應器、反應器床、管道、閥門、蒸餾塔、塔盤、冷凝器、熱交換器、壓縮機、風扇、葉輪、泵、再循環器、中間冷卻器、感測器及其類似物, 其與所述製程有關且可能因單體聚合而結垢。此術語亦包含此等組件之集合, 其中組件中之多於一者為「系統」之一部分。

【0079】 在一種較佳使用方法中, 具有胺化醌抗聚合劑及溶劑(例如, 乙二醇)之本揭示案之組合物與涉及用於分離及純化乙烯基單體(諸如苯乙烯)之蒸餾塔的製程一起使用。舉例而言, 在本領域已知的製程中, 乙苯可進行催化脫氫反應, 其引起苯乙烯之形成。含有苯乙烯之反應產物亦含有其他化合物, 諸如芳族物(如甲苯及苯)、未反應之乙苯及其他物質(諸如聚合物)。此化合物混合物一般使用一或多個蒸餾塔進行分餾。通常, 熱量用於幫助分離蒸餾塔中之組分。蒸餾後, 可將分餾之組分分離成純度更高之純產物流。視情況, 將胺化醌抗聚合劑與一或多種次級組分, 諸如穩定劑(如丁基化羥基甲苯(BHT)及第三丁基兒茶酚(TBC))一起使用。在例示性實踐模式中, 此等組分用於蒸餾塔中, 所述蒸餾塔用於分離及純化乙烯系單體。

【0080】 含胺化醌抗聚合劑之組合物可引入至自反應床通向蒸餾塔之物料流中, 或可直接添加至蒸餾塔中。可在加熱單體組合物之前或在加熱蒸餾塔中之單體組合物時添加組合物。在實施例中, 胺化醌抗聚合劑化合物之沸點高

於經受蒸餾塔之期望化合物或餾出物（例如單體，諸如苯乙烯）之沸點，且在蒸餾製程期間，期望化合物與胺化醌抗聚合劑化合物藉助於溫度差分離。在實施例中，感興趣之化合物與胺化醌抗聚合劑之間的沸點差為約10°C或更高、約15°C或更高、約20°C或更高、約25°C或更高、約30°C或更高、約35°C或更高、約40°C或更高、約45°C或更高或約50°C或更高。

【0081】 可替代地，或除了在蒸餾製程期間添加胺化醌抗聚合劑以外，組合物可視情況或另外添加至蒸餾流出物料流，諸如純化苯乙烯物料流中。視情況，可將另一抗聚合劑在胺化醌抗聚合劑之前或與其一起添加至蒸餾流出物料流中。

【0082】 視情況與一或多種其他組分組合使用之胺化醌抗聚合劑，可與任何「烴製程流」一起使用，所述烴製程流可包含不飽和單體，以便在運輸及儲存期間穩定所述流。在一些實踐模式中，胺化醌抗聚合劑可與「石油產品」結合使用，所述「石油產品」係指獲自地下儲層之任何烴產品、由其衍生之任何產品或其任何混合物。可聚合單體存在於或可化學衍生自石油產品。石油產品之非限制性實例包含但不限於原油、蒸餘原油（**reduced crude oil**）、原油餾出物、重油或瀝青、加氫處理油、精煉油、石油產品加工（諸如熱解、加氫處理或相分離）之副產品，或此等中之兩者或更多者之混合物。液體石油產品為在20°C下實質上為液體之石油產品。

【0083】 胺化醌抗聚合劑可添加至或可存在於「石油製程流」中，石油製程流係指安置於石油製程設備內與其內表面流體接觸的任何石油產品。

【0084】 石油製程流可包含或可能能夠形成一或多種可聚合單體作為副產物。製程流可為實質上靜態的，諸如安置於沈降器（分離器）或儲存容器內之石油產品，持續所選之接觸時段，諸如長達兩年。製程流可為實質上動態的，諸如在產品自第一位置運輸至第二位置期間安置於管道內之液體石油產品。在

一些實施例中，製程流包含與石油加工相關之一或多種額外組分；此類組分不受特別限制。

【0085】 「石油加工設備」或「石油加工裝置」係指具有包含金屬之內表面的人造物品，另外，其中一或多種石油產品在另外由上下文決定之任何時段及任何溫度下與金屬流體接觸。石油製程設備包含用於自地下儲層移出石油產品，用於將一或多種石油產品自第一位置輸送至第二位置，或用於分離、精煉、處理、隔離、蒸餾、反應、計量、加熱、冷卻或容納一或多種石油產品之物品。

【0086】 在實施例中，包含胺化醌抗聚合劑之組合物在約20°C至約400°C，例如約100°C至400°C、或約100°C至350°C、或約100°C至300°C、或約100°C至250°C、或約100°C至200°C、或約100°C至150°C之溫度下熱穩定且在加工物料流或其他含可聚合單體之組合物中具有抗聚合劑活性。

【0087】 在實施例中，可將包含胺化醌抗聚合劑之組合物以分批方式、連續方式或半連續方式引入至具有可聚合單體之組合物，諸如液體石油製程流中。在一些實施例中，手動引入胺化醌抗聚合劑（及任何其他視情況存在之組分）；且在其他實施例中，其引入為自動化的。在實施例中，在選定的時間單位上引入之胺化醌抗聚合劑之量隨相關製程流之可變組成而變化。劑量之此類可變性可藉由定期測試製程設備內表面，隨後基於測試結果向上或向下調整組合物之量來手動進行；或藉由監測石油製程設備內部之一或多個條件且發出需要施加更多組合物至製程流中之信號來自動進行。

【0088】 在一些實施例中，將胺化醌抗聚合劑添加至石油產品中，所述石油產品為原油、蒸餘原油、重油、瀝青、煉焦器裝料、加氫處理器流入物、加氫處理器流出物、閃蒸原油、輕循環油或柴油或石腦油精煉廠物料流。在實施例中，將抗聚合劑添加至習知地與原油、蒸餘原油、原油餾出物、重油、瀝青、煉焦器裝料、閃蒸原油、輕循環油或柴油或石腦油精煉廠物料流中之一或多者

之收集、加工、運輸或儲存相關的石油製程設備，包含用於將製程設備物品流體連接在一起以便於加工安置於其中之製程流的管道及相關基礎設施。

【0089】 含有用胺化醌抗聚合劑及任何其他視情況存在之組分處理之含可聚合單體之組合物的設備可引起設備內表面結垢之減少或消除。在實施例中，結垢量測為與在相同時間段內未處理組合物中之固體保留相比，經處理組合物中固體保留之相對增加。在實施例中，結垢量測為相對於製程設備與相對應的未處理製程流之相同接觸時段，由相關製程設備物品中經處理製程流之選定接觸時段產生之沈澱物之重量或體積的相對減少。換言之，結垢減少為當相比於在相同時段內自未處理製程流沈積或沈澱之固體之重量或體積時，在選定時段內在與經處理製程流接觸之製程設備上沈積或自所述製程設備沈澱之固體之量測重量或體積的相對減少。

【0090】 胺化醌抗聚合劑亦可在以下各者中抑制非所需聚合及製程設備之結垢：初級分餾製程、輕餾分餾、非芳族鹵化乙烯基分餾及穩定化、製程氣體壓縮、稀釋蒸汽系統、鹼處理塔、中止水塔、中止水分離器（熱解汽油）、丁二烯萃取、丙烷脫氫、柴油及汽油燃料穩定化、烯烴複分解、苯乙烯純化、羥基烴純化、乙烯系單體在運輸及儲存期間之穩定化，或延遲包括烯系不飽和物種之樹脂及組合物的聚合。

【0091】 胺化醌抗聚合劑可在製程中之任何給定點及一或多個位置添加。舉例而言，抗聚合劑組合物可在級間（interstage）冷卻器或壓縮機處或中間冷卻器或壓縮機上游直接添加。胺化醌抗聚合劑可根據需要連續或間歇地添加至製程設備中，防止或減少結垢。

【0092】 可藉由任何適合之方法將胺化醌抗聚合劑引入至期望系統中。舉例而言，其可以不含溶劑（neat）形式或稀釋溶液形式添加。在一些實施例中，含有胺化醌抗聚合劑之組合物可以溶液、乳液或分散液形式施用，將其噴霧、

滴加、傾倒或注入系統內之期望開口中或製程設備或製程冷凝物上。在一些實施例中，組合物可與洗油或減溫水一起添加。

【0093】 在將組合物引入至製程設備之後，可觀測到經處理之製程設備在設備上之沈積比在未添加組合物之製程設備中更少。可藉由任何已知方法或測試來評估結垢之減少或防止。在一些實施例中，可藉由量測具有或不具有防垢劑組合物之樣品膠凝所花費之時間獲取結垢之減少或防止。

【0094】 實例1：胺基-萘醌之合成

【0095】 根據《歐洲藥物化學雜誌》85, 191-206 (2014)中詳述之方法，合成胺基-萘醌架構之原型，2-苯胺基-1,4-萘醌。在帶有冷凝器及滴液漏斗之1 L三頸裝置中，裝入24.0 g (147.2 mmol) 1,4-萘醌以及磁性隨動件。裝入大量甲醇，其後將內容物劇烈攪拌成漿液。將用甲醇稀釋之苯胺13.5 mL (147.2 mmol) 添加至滴液漏斗中，溶液自其中逐滴添加至燒瓶中。在反應完成時，真空移除溶劑。使用氣相層析法證實目標化合物之純度。使用H-NMR及¹³C-NMR之分析證實2-苯胺基-1,4-萘醌之結構。

【0096】 實例2.2-第二丁基胺基萘醌之合成

【0097】 實例1中之方法用於合成、分離且分析作為原型測試之其他胺化萘醌。

【0098】 實例3. 2-油基胺基萘醌之合成

使用實例1中之方法合成、回收且表徵2-油基胺基萘醌。

【0099】 實例4：2-苯胺基-1,4-萘醌在苯乙烯中之效能

【0100】 製備包括200 ppm 2-苯胺基-1,4-萘醌之苯乙烯溶液300 g。恰好在處理組合物之前移除商業苯乙烯中之4-第三丁基兒茶酚 (TBC) 穩定劑。使用氧化鋁管柱，去除所述穩定劑。對於聚合反應，使用配備有PTFE螺帽及氟彈性體 (FETFE) O形環之二十四個Ace Glass # 15螺紋壓力管作為聚合反應器。向每一

管中裝入10 mL反應溶液。藉由用氮氣噴射2分鐘清除管中每一溶液中之溶解氧，立即將每一管密封且將溶液保持在氮氣頂部空間下。將管加載至已預熱至120°C之加熱塊中。在規律時間間隔，自塊中取出四個管，且藉由在冰浴中冷卻淬滅聚合反應。立即用甲苯稀釋冷卻的聚合物溶液。亦使用專屬方法量測聚合物含量。

【0101】 實例5：2-第二丁基胺基萘醌在苯乙烯中之效能

【0102】 使用實例3中之方法確定2-第二丁基胺基萘醌之效能。

【0103】 實例6：2-油基胺基萘醌在苯乙烯中之效能

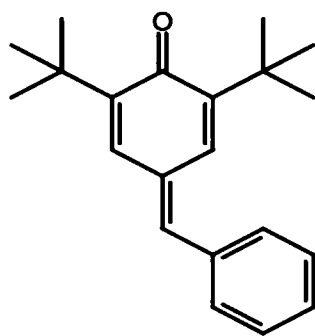
【0104】 使用實例3中之方法，進行第2-油基胺基萘醌作為抗聚合劑之效能。

【0105】 實例7：苯乙烯中之HTEMPO

【0106】 類似地，將HTEMPO溶解於去抑制之苯乙烯中，在300 g溶液中得到200 ppm。使用實例2中之程序，確定HTEMPO的抗聚合劑活性。

【0107】 實例4：苯乙烯中之7-苯基醌甲基化物（7-PhQM）

【0108】 為了另一比較目的，製備200 ppm 7-PhQM於300 g無抑制劑苯乙烯中之溶液，之後根據實例1中之程序測試抗聚合劑效能。



【0109】 實例6：未經處理之苯乙烯

【0110】 在自苯乙烯移除TBC後，立即將10 mL等分試樣之所述苯乙烯裝入上述各壓力管中。自溶液中清除溶解氧後，根據實例1之程序進行聚合反應及聚合物分析。

【0111】 表1： 200 ppm下之抗聚合劑在苯乙烯中之效能。

時間	空白組	200 ppm QMPH	200 ppm HTEMPO	200 ppm (0.87 mmol) <i>s</i> BANQ	0.87 毫莫 耳 OANQ	200 ppm ANQ
30	3.89	0.199	0.0166	0.0366	0.0561	0.0646
45	5.49	0.331	0.0231	0.0444	0.0628	0.0722
60	7.50	0.531	0.0301	0.0472	0.0734	0.128
75	9.31	0.601	0.0343	0.0885	0.0762	0.217
90	12.1	0.864	0.0654	0.156	0.0879	0.567
105	13.8	1.05	1.92	0.269	0.162	1.68
120	16.4	1.22	2.82	0.739	0.717	3.18

*s*BANQ：2-第二丁基胺基萘醌：

OANQ：2-油基胺基萘醌：

ANQ：2-苯胺基萘醌

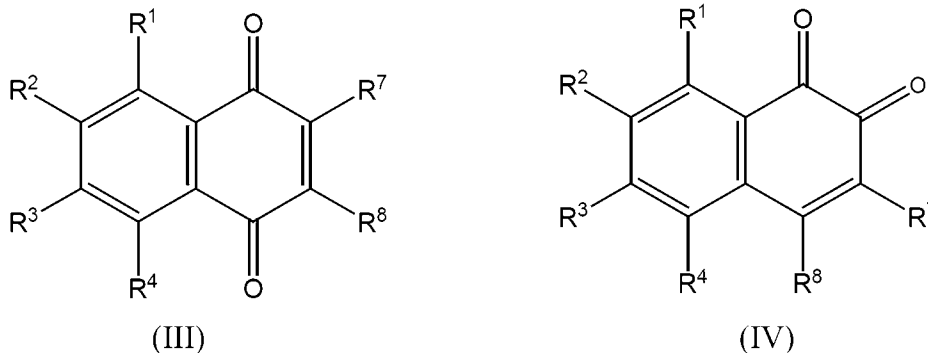
【符號說明】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用於抑制一含單體之組合物中之單體聚合的方法，所述方法包括：

將一胺化醌抗聚合劑添加至一包括可聚合單體或能夠形成一可聚合單體之組合物中，所述抗聚合劑係式III或IV之化合物：



其中-R⁷及-R⁸係選自-NR⁵R⁶、氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、SO₂Ar、COOH、SO₃H、COOR⁹、NHCOR⁹、OCOR⁹，其中R⁹係選自烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，且其中-R⁷及/或-R⁸中之一或兩者係-NR⁵R⁶，其中R⁵及R⁶係選自由以下組成之群組：氫、1至24個碳原子之烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，其中至少R⁶係具有2至22個範圍內之碳原子量之烷基，且-R¹、-R²、-R³及-R⁴係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基、烷氧基、SO₂Ar、COOH、SO₃H、COOR⁹、NHCOR⁹、OCOR⁹，其中R⁹係選自烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基，或-R¹、-R²、-R³及-R⁴中之任何兩個相鄰基團形成一或多個環結構，及

其中所述組合物不具有或具有少於50 ppm之一含硝醯基的抗聚合劑。

【第2項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中-R¹、-R²、-R³及-R⁴係選自由氫及C1-C6烷基組成之群組。

【第3項】如申請專利範圍第2項所述之方法，其中-R¹、-R²、-R³或-R⁴中之三者係氫。

【第4項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中 R^6 係具有3至20個碳原子之烷基。

【第5項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中 R^7 係 $-NR^5R^6$ ， R^8 係H，且 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 係選自由以下組成之群組：氫、烷基、芳基、烷基芳基及芳基烷基。

【第6項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 中之一者、兩者、三者或全部係氫。

【第7項】如申請專利範圍第5項所述之方法，其中所述式III之化合物係選自由以下組成之群組：2-乙基胺基-1,4-萘醌、2-丙基胺基-1,4-萘醌、2-丁基胺基-1,4-萘醌、2-戊基胺基-1,4-萘醌、2-己基胺基-1,4-萘醌、2-庚基胺基-1,4-萘醌、2-辛基胺基-1,4-萘醌、2-壬基胺基-1,4-萘醌、2-癸基胺基-1,4-萘醌、2-十一烷基胺基-1,4-萘醌、2-十二烷基胺基-1,4-萘醌、2-十三烷基胺基-1,4-萘醌、2-十四烷基胺基-1,4-萘醌、2-十五烷基胺基-1,4-萘醌、2-十六烷基胺基-1,4-萘醌、2-十七烷基胺基-1,4-萘醌、2-十八烷基胺基-1,4-萘醌、2-油基胺基-1,4-萘醌、2-十九烷基胺基-1,4-萘醌、2-二十烷基胺基-1,4-萘醌、2-二十一烷基胺基-1,4-萘醌及2-二十二烷基胺基-1,4-萘醌，及其部分不飽和烷基衍生物。

【第8項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述胺化醌抗聚合劑以在10至50000 ppm範圍內之量存在於所述組合物中。

【第9項】如申請專利範圍第8項所述之方法，其中所述胺化醌抗聚合劑以在50至5000 ppm範圍內之量存在於所述組合物中。

【第10項】如申請專利範圍第9項所述之方法，其中所述胺化醌抗聚合劑以在100至300 ppm範圍內之量存在於所述組合物中。

【第11項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述可聚合單體包括烯系不飽和基團。

【第12項】如申請專利範圍第11項所述之方法，其中所述可聚合單體包括乙烯基不飽和基團。

【第13項】如申請專利範圍第1項所述之方法，其中所述可聚合單體係選自由以下組成之群組：丙烯酸、丙烯腈、烷基化苯乙烯、丁二烯、氯丁二烯、二乙烯基苯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、異戊二烯、甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯腈、苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基吡啶、乙烯、乙炔、甲基乙炔、乙烯基乙炔、丙烯、丁烯、丁炔、環戊二烯、二環戊二烯及茚。

【第14項】如申請專利範圍第13項所述之方法，其中所述烷基化苯乙烯係選自由以下組成之群組： α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯。

【第15項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述組合物包括苯乙烯或乙苯。

【第16項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述組合物包含一或多種非可聚合烴。

【第17項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其係在純化或加工所述組合物之一或多種組分期間進行。

【第18項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述組合物不具有，或具有少於5 ppm之一含硝醯基的抗聚合劑。

【第19項】如申請專利範圍第18項所述之方法，其中所述組合物不具有，或具有少於0.5 ppm之一含硝醯基的抗聚合劑。

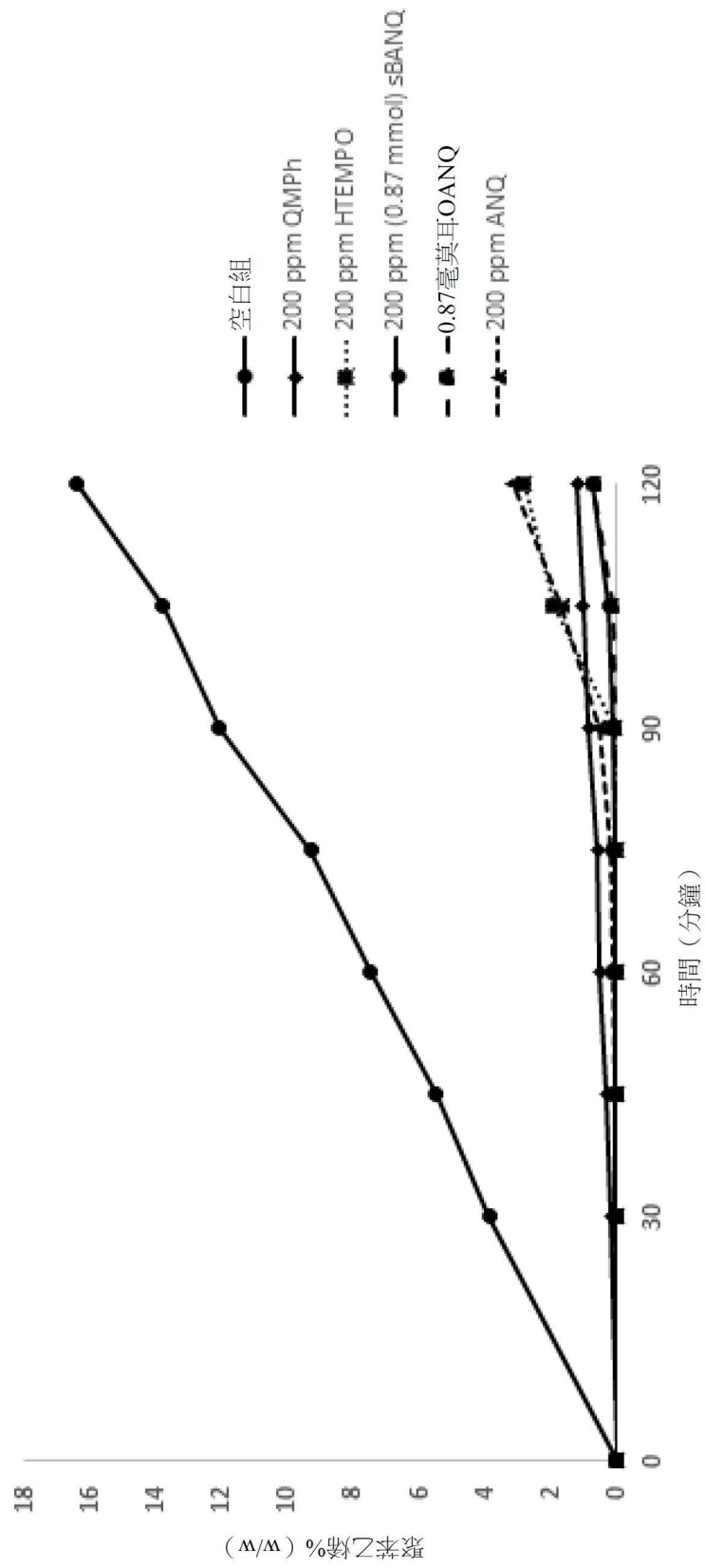
【第20項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中所述含硝醯基的抗聚合劑係選自由以下組成之群組：2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (TEMPO)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (HTMPO)、4-側氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-氧基 (OTEMPO) 或其組合。

【第21項】如申請專利範圍第1項至第3項中任一項所述之方法，其中與在相同條件下之一具有非胺化醌的組合物相比，所述胺化醌抗聚合劑抑制單體聚合超過50%。

【第22項】如申請專利範圍第21項所述之方法，其中與在相同條件下之一具有非胺化醌的組合物相比，所述胺化醌抗聚合劑抑制單體聚合超過90%。

【第23項】一種含胺化醌抗聚合劑之組合物，其包含或可添加至一或多種可聚合單體，或一或多種能夠形成可聚合單體之化合物中，其中所述組合物包含一如申請專利範圍第1項所定義之式III或IV之胺化醌抗聚合劑。

【發明圖式】



【圖1】