



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월26일

(11) 등록번호 10-2245153

(24) 등록일자 2021년04월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 2/30 (2006.01) C07C 67/62 (2006.01)

C07C 69/54 (2006.01) C07D 211/94 (2006.01)

C08F 6/02 (2006.01) C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/32 (2006.01) C08K 5/3432 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 2/30 (2013.01)

C07C 67/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7017647

(22) 출원일자(국제) 2014년12월02일

심사청구일자 2019년09월03일

(85) 번역문제출일자 2016년06월30일

(65) 공개번호 10-2016-0093679

(43) 공개일자 2016년08월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2014/068154

(87) 국제공개번호 WO 2015/084843

국제공개일자 2015년06월11일

(30) 우선권주장

14/095,606 2013년12월03일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2003520259 A*

KR1020130119969 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에코랩 유에스에이 인코퍼레이티드

미국 미네소타 세인트 폴 에코랩 플레이스 1 (우: 55102)

(72) 발명자

통, 데이비드, 유동

미국 77096 텍사스 휴스턴 잭우드 5622

(74) 대리인

특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 박수용

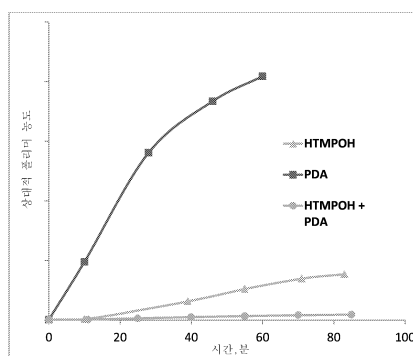
(54) 발명의 명칭 에틸렌성 불포화 모노머 공정용 중합 억제제로서의 니트록사이드 하이드록실아민 및 페닐렌디아민 조합물

(57) 요약

중합 억제제 조성물이 제공된다. 중합 억제제 조성물은 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함할 수 있다. 모노머의 원치않는 중합을 억제하는 방법이 또한 제공된다. 본 방법은 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물을 모노머를 함유한 유체에 첨가하는 것을 포함한다. 모노머는 에틸

(뒷면에 계속)

대표도 - 도3



렌성 불포화 모노머, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비닐 아세테이트, 부타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 및 스티렌일 수 있다.

(52) CPC특허분류

C07C 69/54 (2013.01)

C07D 211/94 (2013.01)

C08F 6/02 (2013.01)

C08K 5/17 (2013.01)

C08K 5/32 (2013.01)

C08K 5/3432 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

메타크릴산의 중합을 억제하는 방법으로서,

유효량의 중합 억제제 조성물을 메타크릴산을 포함하는 유체에 첨가하되, 중합 억제제 조성물이 유효량의 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀 및 유효량의 N-(디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민을 포함하고;

메타크릴산의 중합을 억제하는 것을 포함하는 방법.

청구항 13

제 12항에 있어서, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀의 유효량 및 N-(디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민의 유효량이 메타크릴산의 중량의 1 ppm 내지 2,000 ppm인 방법.

청구항 14

제 12항에 있어서, 중합 억제제 조성물이 유체에 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가되는 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 중합 억제제 블렌드, 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함하는, 모노머의 중합을 억제하기 위한 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에틸렌성 불포화 모노머의 조기 중합(premature polymerization)은 모노머 제조 공정에서 주요 파울링 메카니즘이다(fouling mechanism)이다. 일반적으로, 조기 또는 원치 않는 중합 반응을 방지하기 위해 두 개의 카테고리의 화합물, 즉 억제제 및 지연제가 개발되었다. 억제제는 중합 반응이 일어나는 것을 방지하고, 일반적으로 빠르게 소모된다. 지연제는 중합 반응 속도를 늦추지만, 억제제 만큼 효과적이지는 않다. 그러나, 지연제는 대개 억제제 만큼 빠르게 소모되지 않는다.

[0003] 대부분의 중합 방지제(antipolymerant)는 억제제인 것으로 여겨진다. 중합 방지제는 일반적으로 커플링 반응을 통해 탄소-중심 라디칼을 캡처하거나 포집하는데 매우 효율적인 안정한 자유 라디칼이다. 대부분의 항산화제는 지연제인 것으로 여겨지며, 이러한 것은 종종 효율적인 수소 공여체이다. 이에 따라, 이러한 것은 산소-중심 라디칼을 공여 수소(donating hydrogen)를 통해 산소-중심 라디칼로 컨버팅시키는데 효과적이다.

[0004] 에틸렌성 불포화 모노머는 이의 특성에 의해 반응적이고, 특히 상승된 온도에서 그리고 중합 개시제가 존재할 때, 라디칼 중합 메카니즘을 통해 중합하는 경향이 있다. 원치 않는 중합 반응은 종종 운용상 문제(operational concern)를 부여하고, 상승된 온도가 중합을 가속화시킬 수 있기 때문에 증류 작업이 포함될 때 심각한 운용상 문제점을 부과할 수 있다.

[0005] 에틸렌성 불포화 모노머의 제조는 통상적으로, 세 개의 스테이지(stage)를 포함한다: 즉, 반응, 회수 및 정제. 상승된 온도에서의 증류 작업은 종종 회수 스테이지 및 정제 스테이지에서 포함된다. 얻어진 폴리머가 공정 스트림으로부터 침전하고 공정 장치 표면 상에 증착하고, 장치의 적절한 기능화를 손상시킬 수 있기 때문에, 제조 동안 에틸렌성 불포화 모노머의 중합은 일반적으로 원치 않는다. 이에 따라, 중합 억제제는 보편적으로, 모노머 제조 공정을 수행할 때 사용되었다.

[0006] 페놀성 및 페닐렌디아민 항산화제, 니트록사이드 안정한 자유 라디칼, 및 페노티아진 유도체는 산업에서 중합 억제를 위한 통상적으로 사용되는 시약이다. 하이드로퀴논(HQ), 페노티아진(PTZ), 페닐렌디아민(PDA), 및 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리딘 옥시(HTMPO)는 산업에서 가장 통상적으로 사용되는 중합 억제제들 중

일부의 예이다. 그러나, 통상적인 억제제 처리는 종종, 중합-유발 파울링(polymerization-induced fouling)으로부터 적절한 보호를 제공하지 못한다. 또한, 통상적인 억제제의 사용은 종종 로지스틱(logistic), 경제적 및 안전성 문제를 제기한다.

발명의 내용

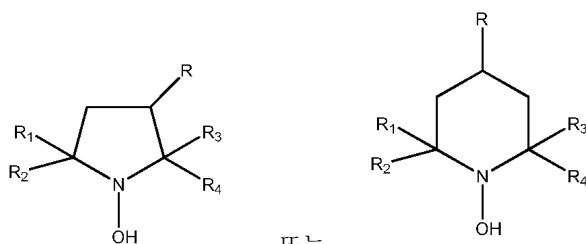
- [0007] 모노머의 중합을 억제하기 위한 조성물이 제공된다. 일 양태에서, 모노머의 중합을 억제하기 위한 조성물은 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함한다.
- [0008] 모노머의 중합을 억제하는 방법이 또한 본원에 제공된다. 일 양태에서, 모노머의 중합을 억제하는 방법은 에틸렌성 불포화 모노머를 포함하는 유체를 제공하고 유효량의 중합 억제제 조성물을 유체에 첨가하는 것을 포함한다. 중합 억제제 조성물은 유효량의 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 유효량의 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함한다. 이에 의해, 유체에 중합 억제제 조성물을 첨가하여, 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제할 것이다.
- [0009] 상기 내용은 이어지는 본 발명의 상세한 설명을 다음 내용이 보다 잘 이해될 수 있게 하기 위하여 본 발명의 특징 및 기술적 이점을 광범위하게 개략한 것이다. 본 발명의 특허청구범위의 대상을 형성시키고 있는 본 발명의 추가의 특징 및 이점은 하기에 기술될 것이다. 개시된 개념 및 특정 구체예가 본 발명의 동일한 목적을 수행하도록 다른 구체예를 변형시키거나 구성하는 것을 기초로 하여 용이하게 이용될 수 있음이 당업자에게 이해되어야 한다. 또한, 그러한 균등한 구체예는 첨부된 특허청구범위에 기술된 바와 같은 본 발명의 사상 및 범위로 부터 벗어나지 않음이 당업자에게 인식되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0010] 본 발명의 상세한 설명은 도면을 특정 참조로 하여 하기에 기술된다:
- 도 1은 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 실험 분석을 수행하기 위해 사용되는 실험실 장치를 도시한 것이다.
- 도 2는 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 양태와 통상적인 억제제를 비교한 그래프 분석이다.
- 도 3은 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 두 개의 성분들 간의 상승 작용(synergism)을 도시한 그래프 분석이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0011] 본 발명의 다양한 구체예가 하기에 기술된다. 구체예의 다양한 구성요소들의 관계 및 기능은 하기 상세한 설명을 참조로 하여 보다 충분히 이해될 수 있다. 그러나, 구체예는 본원에 명확하게 기술된 것으로 한정되지 않으며, 특정한 경우에, 통상적인 어셈블리 및 합성과 같은 본원에 기술된 구체예의 이해를 위해 필수적이지 않은 세부 사항이 생략되는 것으로 이해될 것이다.
- [0012] 본 발명은 중합 억제제 블렌드, 및 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 중합 억제제 블렌드/조성물은 여러 성분들을 포함하는 블렌드/조성물일 수 있다. 일 양태에서, 중합 억제제 블렌드/조성물은 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함한다. 임의의 본 발명에 기술된 중합 억제제 블렌드/조성물은 중합 반응의 개시 및 전파에 참여하는 자유 라디칼을 포집하는데 효과적이다.
- [0013] 본 발명에 따르면, 니트록사이드의 하이드록실아민은 하기 일반적 화학적 구조 중 어느 하나를 포함할 수 있다:

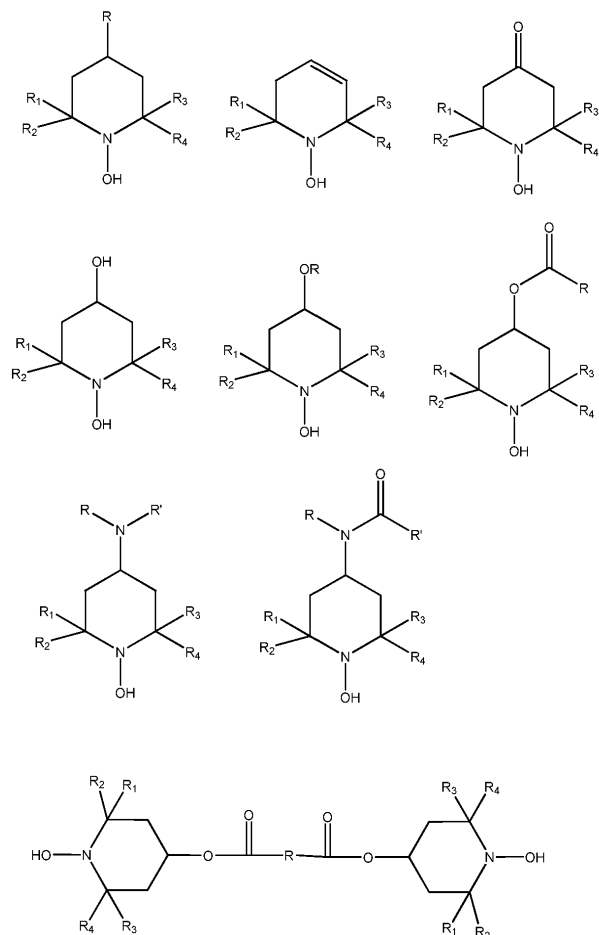


- [0014]
- [0015] 상기 식에서, 각 R_1 , R_2 , R_3 및 R_4 는 독립적으로 임의의 알킬 기로부터 선택된다. 예를 들어, 각 R_1 , R_2 , R_3 , 또

는 R₄는 독립적으로 임의의 C₁-C₈ 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이에 따라, 일부 양태에서, 각 R₁, R₂, R₃, 또는 R₄는 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵타닐, 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 선택된다. R은 독립적으로 수소, 산소, 알킬, 하이드록실, 알콕실, 아미노, 아미도 및 카복실레이트로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0016]

하기는 본 발명에 따라 사용될 수 있는 6원 고리 니트록사이드의 하이드록실아민의 일반 구조이다:



[0017]

[0018]

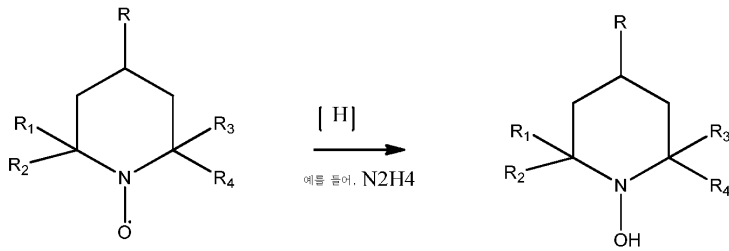
상기 식에서, 각 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 독립적으로 임의의 알킬 기로부터 선택된다. 예를 들어, 각 R₁, R₂, R₃, 또는 R₄는 독립적으로 임의의 C₁-C₈ 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이에 따라, 일부 양태에서, 각 R₁, R₂, R₃, 또는 R₄는 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵타닐, 및 옥틸로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. R 및 R'는 독립적으로 수소, 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0019]

이에 따라, 본 발명의 특정 양태에서, 니트록사이드의 하이드록실아민은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 4-아세테이트-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 4-아미노-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 4-아세트아미도-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 1,2,3,6-테트라하이드로-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀, 비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리디놀)세바케이트 및 이들의 임의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 하나의 특정 양태에서, 니트록사이드의 하이드록실아민은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀이다.

[0020]

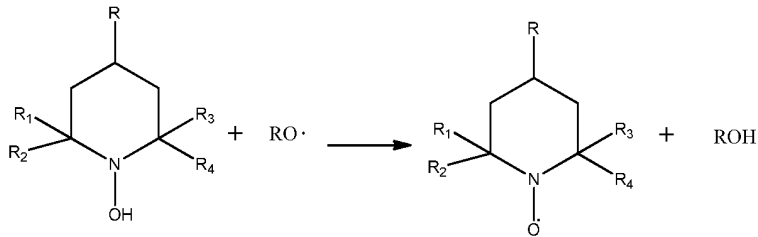
본 발명에 기술된 니트록사이드의 하이드록실아민은 상응하는 니트록사이드와 혼동되지 않을 것이다. 본 발명에 기술된 니트록사이드의 하이드록실아민은 이의 상응하는 니트록사이드에 비해, 하기에 보다 충분히 설명되는 바와 같이 추가적인 중합 억제를 제공하는 능력과 같은 잇점을 갖는다. 니트록사이드의 하이드록실아민을 형성시키기 위한 일반적인 합성 경로는 하기와 같이 환원제로 이의 상응하는 니트록사이드를 환원시키는 것이다:



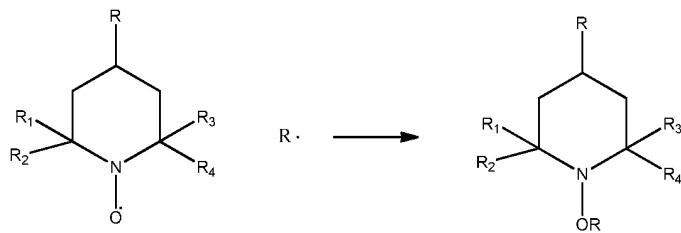
[0021]

[0022]

니트록사이드의 하이드록실아민은 탄소-중심 및 산소-중심 라디칼 개시제가 존재할 때 상응하는 니트록사이드와 비교하여 추가적인 중합 억제제를 제공할 가능성을 갖는다. 이는 하기와 같이 설명된다:



[0023]



[0024]

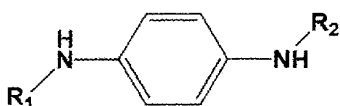
니트록사이드의 하이드록실아민은 화합물에서 이의 약한 NO-H 결합으로 인해 우수한 수소 공여체이며, 이에 따라, 이는 효율적인 항산화제이다. 항산화제로서, 니트록사이드의 하이드록실아민은 산소-중심 라디칼, 예를 들어, 퍼옥사이드 라디칼과 용이하게 반응하며, 이는 이의 상응하는 니트록사이드로 전환된다. 니트록사이드는 일반적으로, 거의 확산-제한된 속도에서 탄소-중심 자유 라디칼을 포집시킴을 통한 이의 우수한 억제 능력으로 인하여 가장 효과적인 억제제로서 알려져 있다. 이의 속도는 페놀성 화합물에 비해 여러 자릿 수 더욱 빠르다. 그러나, 이의 동력학 우수성은 항상 유리한 것은 아니다. 예를 들어, 이는 산소-중심 라디칼이 우세한 자유 라디칼로서 존재할 때 이의 우수성을 잃을 수 있다. 니트록사이드와 관련된 다른 문제는 비-억제를 통한 이의 소모 및 공정 스트림 성분 또는 다른 억제제 첨가제와의 원치 않는 반응이다. 결과적으로, 높은 니트록사이드 억제제 투여량은 종종 제공된 억제 효능을 위해 요구되고, 이에 의해 이의 사용을 경제적으로 매력적이지 않거나 심지어 실행 불가능하게 만든다.

[0025]

본질적으로, 각 니트록사이드의 하이드록실아민은, 산소-중심 라디칼 및 탄소-중심 라디칼 둘 모두가 존재할 때 하나의 수소 공여체 플러스(plus) 하나의 니트록사이드 중합 방지제와 균등하며, 이는 니트록사이드의 하이드록실아민에 의해 제공된 매력적인 장려책이다. 즉, 하나의 니트록사이드의 하이드록실아민은 하나의 산소-중심 라디칼 및 하나의 탄소-중심 라디칼을 제거할 수 있으며, 니트록사이드는 단지 탄소-중심 라디칼을 제거할 수 있다.

[0026]

본 발명의 페닐렌디아민은 하기 일반 구조를 포함한다:



[0027]

- [0028] 상기 식에서, R_1 또는 R_2 는 독립적으로, 수소, 알킬, 알킬아릴, 아릴, 아릴알킬, 하이드록실-함유 알킬 기, 에톡실레이트-함유 알킬 기, 및 아미노-함유 알킬 기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0029] 이에 따라, 본 발명의 특정 양태에서, 페닐렌디아민은 1,2-페닐렌디아민, 1,4-페닐렌디아민, N,N'-디-메틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민, N,N'-디-1,4-디메틸펜틸-1,4-페닐렌디아민, N,N'-디-아세틸-1,4-페닐렌디아민, N-(디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-3차-부틸-N'-페닐-1,4-페닐렌디아민, N,N'-디-페닐-1,4-페닐렌디아민, 및 이들의 임의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 하나의 특정 양태에서, 페닐렌디아민은 N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민 또는 N,N'-디-1,4-디메틸펜틸-1,4-페닐렌디아민이다.
- [0030] 본 발명에 기술된 중합 억제제의 임의의 양태는 둘 이상의 성분들, 예를 들어, 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민의 조합을 포함할 수 있다. 중합 억제제는 임의의 양의 각 성분을 포함할 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 이는 페닐렌디아민에 비해 보다 많은 양의 니트록사이드의 하이드록실아민을 포함할 수 있다. 다른 양태에서, 이는 니트록사이드의 하이드록실아민에 비해 보다 많은 양의 페닐렌디아민을 포함할 수 있다. 추가 양태에서, 이는 동일한 양의 니트록사이드의 하이드록실아민 및 페닐렌디아민을 포함할 수 있다. 이에 따라, 일부 양태에서, 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 대 적어도 하나의 페닐렌디아민의 비는 중량 기준으로 약 10: 1 내지 약 1:10, 또는 약 5:1 내지 약 1:5, 또는 약 1:1 일 수 있다.
- [0031] 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물은 통상적인 중합 억제제 조성물에 비해 현저한 개선을 갖는다. 예를 들어, 본 발명의 중합 억제제 조성물은 훨씬 개선된 효능, 안전성/조작, 환경 영향, 투여량 요건, 및 처리 비용을 갖는다. 모든 것은 아니지만, 많은 개선은 본 발명자들이 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 다양한 성분들 간에 예상치 못하게 발견된 상승작용을 일부 기초로 한 것이다.
- [0032] 본 발명에 따르면, 모노머의 중합을 억제하기 위한 다양한 방법이 기술된다. 일 양태에서, 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제하기 위한 방법이 제공된다. 에틸렌성 불포화 모노머는 당해 분야에 아주 널리 공지되어 있으며, 모든 에틸렌성 불포화 모노머는 본 발명에 의해 포함되는 것으로 의도된다. 즉, 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물은 임의의 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제할 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일부 양태에서, 에틸렌성 불포화 모노머는 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 아크롤레인, 메타크롤레인, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 비닐 아세테이트, 부타디엔, 에틸렌, 프로필렌, 및 스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0034] 본 발명의 일 양태에 따르면, 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제하는 방법이 기술된다. 또한, 에틸렌성 불포화 모노머는 임의의 에틸렌성 불포화 모노머일 수 있다. 본 방법은 에틸렌성 불포화 모노머를 포함하는 유체를 제공하는 단계를 포함한다. 유체는 임의의 특정 유체로 제한되지 않고, 모노머 제조 공정에 존재하는 임의의 유체일 수 있다. 유체는 중합 억제제 조성물에 첨가되는 모노머를 포함하는 공정 스트림일 수 있다.
- [0035] 유효량의 하나 이상의 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물은 이후에 유체에 첨가된다. 예를 들어, 유효량의, 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민 및 적어도 하나의 페닐렌디아민을 포함하는 조성물이 유체에 첨가될 수 있다.
- [0036] 니트록사이드의 하이드록실아민 및/또는 페닐렌디아민, 및/또는 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 임의의 다른 성분들이 유체에 수작업으로 또는 자동적으로 첨가될 수 있다. 이러한 것은 또한, 연속적으로 및/또는 간헐적으로 첨가될 수 있다. 자동 첨가는 화학적 주입 펌프의 사용을 통해 달성될 수 있다. 화학적 주입 펌프는 유체에 특정 시간 간격으로, 특정 양의 중합 억제제 조성물 또는 이들의 임의의 성분들을 첨가하도록 프로그래밍될 수 있다. 대안적인 양태에서, 화학적 주입 펌프는 유체에 특정 양의 중합 억제제 조성물, 또는 이들의 임의의 성분들을 첨가하도록 수작업으로 조절될 수 있다. 또한, 페닐렌디아민 및 니트록사이드의 하이드록실아민, 또는 중합 억제제 조성물의 임의의 다른 성분들은 유체에 단일 용액으로 함께 첨가될 수 있거나, 이러한 것은 유체에 별도로 첨가될 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노머를 함유한 유체에 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 첨가는 이에 의해 에틸렌성 불포화 모노머의 중합을 억제할 것이다.
- [0037] 니트록사이드의 적어도 하나의 하이드록실아민의 유효량은 모노머의 중합을 효과적으로 억제하는 임의의 양일 수 있다. 예를 들어, 니트록사이드의 하이드록실아민의 유효량은 모노머의 중량을 기준으로 하여, 약 1 ppm 내지 약 2,000 ppm일 수 있다. 일 양태에서, 유효량은 약 5 ppm 내지 약 500 ppm일 수 있다. 다른 양태에서, 니트록사이드의 하이드록실아민의 유효량은 약 10 ppm 내지 약 200 ppm일 수 있다.

- [0038] 적어도 하나의 페닐렌디아민의 유효량은 모노머의 중합을 효과적으로 억제하는 임의의 양일 수 있다. 예를 들어, 페닐렌디아민의 유효량은 모노머의 중합을 기준으로 하여 약 1 ppm 내지 약 2,000 ppm일 수 있다. 일 양태에서, 유효량은 약 5 ppm 내지 약 500 ppm일 수 있다. 다른 양태에서, 페닐렌디아민의 유효량은 약 10 ppm 내지 약 200 ppm일 수 있다.
- [0039] 실시예
- [0040] 중합 억제제 조성물의 성능을 실험실 스케일 연속 흐름 증류 컬럼(도 1 참조)을 이용하여 평가하였다. 이러한 실험실 셋업(laboratory setup)에서, 컬럼(1)은 컬럼 섉프(column sump)를 나타내는 3구 플라스크(2) 및 보일러(boiler), 증류 컬럼 트레이 섉션을 나타내는 천공된 금속판을 갖는 삽입 어셈블리(3), 및 증류 환류를 제공하기 위해 오버헤드 콘덴서를 나타내는 콘덴서(4)를 포함하였다. 공급 펌프(5)는 컬럼 공급물을 제공하였고, 배출구 퍼지 펌프는 섉프에서 액체 수준을 유지시켰다. 가열 맨틀을 통해 플라스크 내용물에 약 85℃ 내지 약 95℃의 온도에서 가열을 제공하였다. 이러한 장치는 통상적인 아크릴레이트 공정 증류 작업에서 작업 및 파울링 환경을 시뮬레이션한 것이다.
- [0041] 10 내지 35 ppm 모노메틸 에테르 하이드로퀴논(MEHQ)으로 억제된 상업적 등급의 메틸 메타크릴레이트(MMA)를 수득하였다. MEHQ를 억제제 제거제로 제거함으로써 억제되지 않은 메틸 메타크릴레이트를 수득하였다. 벤조일 퍼옥사이드(BPO)를 실험을 위한 중합 개시제로서 사용하였다.
- [0042] 중합 억제제를 BPO와 함께 억제되지 않은 모노머(MMA) 용액에 투여하였다. 얻어진 용액 중 일부분을 3구 플라스크에 붓고, 열을 가하였다. 나머지 부분의 중합 억제제/억제되지 않은 모노머 용액을 공급 탱크(6)에 부었다. 실험을 수행하면서, 공급 탱크에서 중합 억제제/억제되지 않은 모노머 용액의 일부분을 공급 탱크로부터 증류 컬럼으로 펌핑하고, 3구 플라스크 중의 내용물을 연속적으로 펌핑하였다.
- [0043] 제1 실험 세트에서, 본 발명에 따른 중합 억제제 조성물을 통상적인 중합 억제제와 비교하였다. 제1 시도에서, 100 ppm 페노티아진(PTZ)을 억제되지 않은 모노머 용액에 투여하였다. 제2 시도에서, 100 ppm 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디닐 옥시(HTMPO)를 억제되지 않은 모노머 용액에 투여하였다. 제3 시도에서, 100 ppm 하이드로퀴논(HQ)을 억제되지 않은 모노머 용액에 투여하고, 제4 시도에서, 약 18 ppm N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민 및 약 18 ppm 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸 피페리디놀(HTMPOH)을 억제되지 않은 모노머 용액에 투여하였다. 각 시도를 상술된 실험 절차에 따라, 예를 들어, 3구 플라스크에 용액의 일부분을 붓고 공급 탱크에 나머지를 붓고, 용액을 공급 탱크에서 증류 컬럼으로 펌핑하는 등으로 조작하였다.
- [0044] 통상적인 성능 시험을 위하여, 섉프에서의 폴리머 농도는 폴리머 형성의 결과로서 시간에 따라 증가하였다. 효과적인 중합 억제제 조성물은 증류 컬럼에서 폴리머 형성을 감소시키고 이에 따라 섉프에서 폴리머의 농도 상승을 낮출 것으로 예상될 것이다.
- [0045] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 중합 억제제는 가장 낮은 상대 폴리머 농도를 형성시킴으로써 모든 통상적인 중합 억제제를 능가하였다.
- [0046] 본 발명의 중합 억제제 조성물의 양태의 상승적 효과를 나타내기 위해 이전에 기술된 동일한 실험 단계를 제2 실험 세트에서 사용하였다. 제1 시도에서, 약 10 ppm N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민을 억제되지 않은 모노머 용액에 첨가하였다. 제2 시도에서, 약 10 ppm HTMPOH를 억제되지 않은 모노머 용액에 첨가하고, 제3 시도에서, 약 10 ppm N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민 플러스 약 10 ppm HTMPOH를 억제되지 않은 모노머 용액에 첨가하였다.
- [0047] 이러한 시도의 결과는 도 3에 나타내었으며, 이는 HTMPOH와 N,N'-디-2차-부틸-1,4-페닐렌디아민 간의 강력한 상승작용을 명확하게 지시하는 것이다. 이러한 상승작용은 본 발명에 기술된 중합 억제제 조성물의 임의의 양태에 존재할 것으로 예상될 수 있다.
- [0048] 본원에 개시되고 특허청구된 조성물 및 방법 모두는 본 발명을 고려하여 과도한 실험 없이 제조되고 수행될 수 있다. 본 발명은 다수의 상이한 형태로 구현될 수 있고, 이는 본원에서 본 발명의 특정 바람직한 구체예에 상세하게 기재된다. 본 개시내용은 본 발명의 원리를 예시하는 것이고, 예시된 특정 구체예로 본 발명을 제한하는 것으로 의도된 것이 아니다. 또한, 반대로 분명하게 명시되지 않는 한, 용어 단수의 사용은 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하는 것으로 의미된다. 예를 들어, "중합 억제제"는 "적어도 하나의 중합 억제제" 또는 "하나 이상의 중합 억제제"를 포함하는 것으로 의도된다.
- [0049] 절대적 용어 또는 근사적 용어로 주어진 어떠한 범위는 이 둘 모두를 포함하는 것으로 의도되며, 본원에 이용된

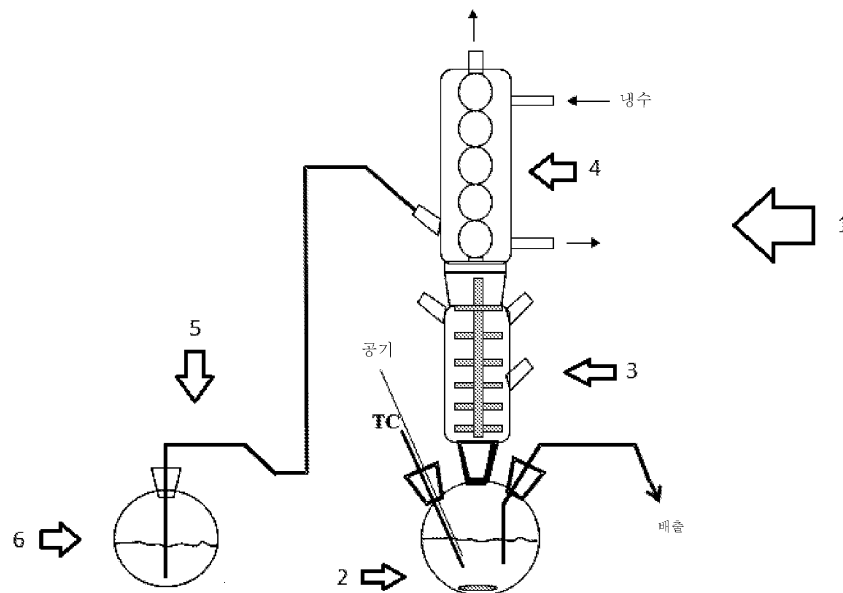
어떠한 정의는 명확하게 하기 위한 것이고 제한하고자 하는 것이 아니다. 본 발명의 광범위한 범위를 기재하고 있는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정의 실시예에서 기재된 수치 값은 가능한 한 정확하게 보고되어 있다. 그러나, 어떠한 수치 값은 본질적으로 특정의 오차를 함유하고 있으며, 이러한 오차는 이들의 각각의 시험 측정치에서 발견되는 표준편차로부터 필연적으로 발생한다. 게다가, 본원에 기재된 모든 범위는 그 안에 포함된 어떠한 그리고 모든 하위범위(모든 부분 및 전체 값들을 포함함)를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0050]

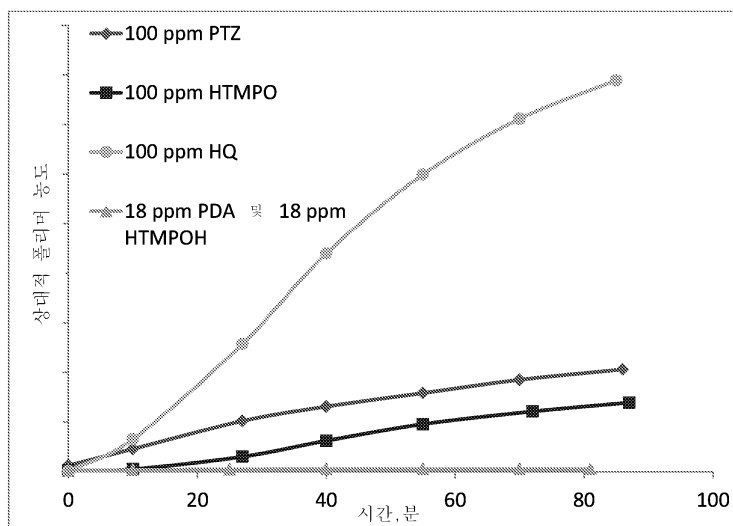
또한, 본 발명은 본원에 기재된 다양한 구체예의 일부 또는 모두의 어떠한 그리고 모든 가능한 조합을 포함한다. 또한, 본원에 기재된 본원의 바람직한 구체예에 대한 다양한 변화 및 변형이 당업자에게 명확할 것임이 이해되어야 한다. 그러한 변화 및 변형은 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서 그리고 이의 의도된 이점을 감소시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 따라서, 그러한 변형 및 변형은 첨부된 특허청구범위에 의해 포함되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2



도면3

