



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101189203 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 10

(21) 申请号 200680019835. 5

代理人 王健

(22) 申请日 2006. 05. 24

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C07C 7/20 (2006. 01)

11/156, 214 2005. 06. 17 US

C07B 63/04 (2006. 01)

C07C 67/62 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

C07C 51/50 (2006. 01)

2007. 12. 04

C09K 15/20 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

C08L 25/00 (2006. 01)

PCT/US2006/020286 2006. 05. 24

C08L 33/00 (2006. 01)

(87) PCT申请的公布数据

C08F 2/40 (2006. 01)

W02006/138034 EN 2006. 12. 28

(56) 对比文件

(73) 专利权人 科聚亚公司

CN 1278270 A, 2000. 12. 27, 说明书第 1 页第

地址 美国康涅狄格州

1 段 - 第 17 页最后 1 段 .

(72) 发明人 马清高 W·A·沃特曼 J·王

WO 03070687 A1, 2003. 08. 28, 说明书第 1 页

P·E·斯托特

第 1 行 - 第 12 页第 20 行, 权利要求 1-20.

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

审查员 张炳楠

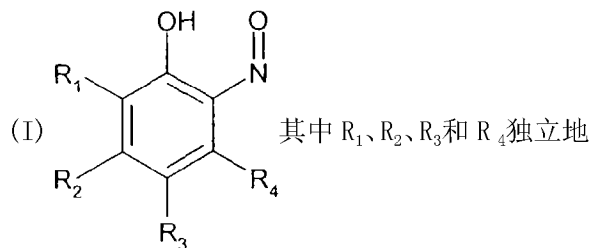
权利要求书 1 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

作为聚合抑制剂的邻亚硝基苯酚

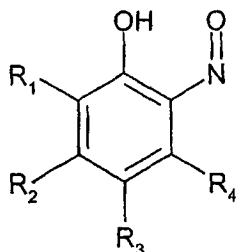
(57) 摘要

公开了一种用于抑制烯属不饱和单体的早期聚合的方法, 包括: 向所述单体中添加有效量的至少一种具有以下结构的亚硝基抑制剂: 通式



选自氢、硝基、亚硝基、卤素、COOR, 其中 R 是氢或烷基、烷基和杂原子取代的烷基; 或者相邻的基团 R₁、R₂、R₃和 R₄可以结合在一起形成取代或未取代的稠合六元环。还公开了包含以下物质的组合物: A) 烯属不饱和单体和 B) 至少一种具有上述结构的亚硝基化合物。

1. 用于抑制和阻滞烯属不饱和单体在蒸馏期间的早期聚合的方法, 在没有氧的情况下进行, 包括向所述单体中添加有效量的至少一种具有以下结构的亚硝基抑制剂:



其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、卤素、烷基、和杂原子取代的烷基; 或者相邻的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以结合在一起形成取代或未取代的稠合六元环;

其中该亚硝基抑制剂是取代或未取代的邻亚硝基苯酚或取代或未取代的邻亚硝基萘酚。

2. 权利要求 1 的方法, 其中该亚硝基抑制剂是 2-亚硝基-萘酚。
3. 权利要求 1 的方法, 其中该亚硝基抑制剂是 1-亚硝基-2-萘酚。
4. 权利要求 1 的方法, 其中所述有效量为 1-2000ppm, 基于该烯属不饱和单体的重量。
5. 权利要求 1 的方法, 其中该烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、聚乙烯基苯、烷基化的苯乙烯、2-乙烯吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、氯丁二烯和异戊二烯。
6. 权利要求 1 的方法, 其中该蒸馏是连续的真空蒸馏。

作为聚合抑制剂的邻亚硝基苯酚

[0001] 发明背景

1. 技术领域

[0002] 本发明涉及使用至少一种邻亚硝基苯酚化合物以抑制烯属不饱和单体的聚合, 该至少一种邻亚硝基苯酚化合物单独使用或与至少一种稳定的硝基氧自由基化合物, 和 / 或至少一种硝基芳族化合物, 和 / 或至少一种醌烷化物, 优选醌甲基化物, 和 / 或至少一种醌化合物, 和 / 或至少一种氢醌化合物, 和 / 或至少一种羟胺化合物, 和 / 或至少一种苯二胺化合物, 和 / 或空气或氧气结合使用。

[0003] 2. 相关技术的描述

[0004] 许多烯属不饱和单体在它们的制造、加工、处理、储存和使用的各个阶段不希望地聚合。尤其棘手的问题是由这种单体的生产过程的纯化阶段中的聚合引起的设备结垢。在它们的纯化过程中的聚合, 如热聚合, 导致单体的损失和生产效率的损失, 这归因于聚合物在该纯化中正在使用的设备之中或之上的沉积, 必须时常除去该设备的沉积物。此外, 可溶性聚合物的形成导致单体的损失, 即, 较低的产率, 以及可能产生的任何焦油的粘度增加。因此该焦油的处理需要更高的温度和劳动 (能源成本) 以除去残余的单体。

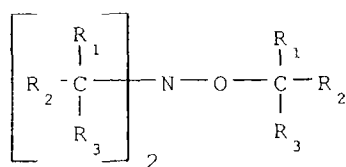
[0005] 已经提出了各式各样的化合物并且用于抑制烯属不饱和单体的不受控制的和不希望的聚合。然而, 仍然需要这样的抑制剂, 其不仅在连续制造或纯化过程的正常操作中提供高度有效的聚合抑制, 而且在连续的抑制剂进料的损失的情况下还提供令人满意的保护。虽然已知许多抑制剂在这些情形之一中提供足够的保护, 但是它们在常规和干扰两种操作条件下还没有完全地令人满意。因此, 本领域仍非常需要用于抑制这种单体在其生产过程和用来纯化或将其与杂质分离的蒸馏过程中以及在运输和存储期间的聚合的改进的组合物。

[0006] N- 亚硝基化合物和 C- 亚硝基苯酚作为聚合抑制剂是已知的, 尤其是作为用于单体生产和处理的条件下的聚合抑制剂。

[0007] 芳族亚硝基和二亚硝基化合物也已知可用作能够促进填料 - 弹性体键的形成的化学试剂。该芳族亚硝基化合物可以是芳族胺, 包括多胺或酚类化合物。它们也已知在其它化学制品, 如对氨基二苯胺的制备中作为有用的中间体。

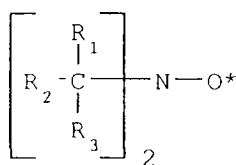
[0008] 美国专利号 3, 163, 677 公开了 N, N, O- 三取代的羟胺和具有以下通式的 N, N- 二取代的硝基氧 :

[0009]



[0010] 和

[0011]



[0012] 其中 R_1 、 R_2 和 R_3 各自是具有 1-15 个碳原子的烷基。(本文所使用的符号 $N-O^*$ 表示稳定的自由基,其中该星号是不成对电子。)该 N,N,O -三取代的羟胺可以用来制造该 N,N -二取代的硝基氧,后者是稳定的自由基并且据说可用作聚合抑制剂。

[0013] 美国专利号 3,267,132 公开了通过向其中引入少量的选自对亚硝基二芳基胺和 N -亚硝基芳基胺的亚硝基化合物可以极大地抑制不饱和腈的聚合。

[0014] 美国专利号 3,988,212 和 4,341,600 公开了与二硝基-甲酚衍生物结合使用的 N -亚硝基二苯胺用来抑制乙烯基芳族化合物在真空蒸馏条件下的聚合。

[0015] 美国专利号 4,003,800 和 4,040,911 公开了醌烷化物在苯乙烯纯化过程中的使用。

[0016] 美国专利号 4,086,147 公开了一种使用 2-硝基-对甲酚作为聚合抑制剂的方法。

[0017] 美国专利号 4,105,506 和 4,252,615 公开了一种使用 2,6-二硝基-对甲酚作为聚合抑制剂的方法。

[0018] 美国专利号 4,132,602 和 4,132,603 公开了使用卤化芳族硝基化合物作为在乙烯基芳族化合物的蒸馏过程中使用的聚合抑制剂。

[0019] 美国专利号 4,182,658 公开了一种方法,该方法用于防止容易聚合的乙烯基芳族化合物在遭遇紧急情况如电源中断的蒸馏器内在高温下蒸馏的过程中的聚合。这一方法包括将在乙烯基芳族化合物中具有高溶解度并且具有长时间的效率持续性的补充聚合抑制剂以足以防止其中的聚合的量强行加入常规蒸馏设备的每个蒸馏器中。

[0020] 美国专利号 4,252,615 公开了一种用于容易聚合的乙烯基芳族化合物的蒸馏的方法和用于其中的聚合抑制剂。该方法包括在包含 2,6-二硝基-对甲酚的聚合抑制剂的存在下在蒸馏体系中使乙烯基芳族化合物经受高温。

[0021] 美国专利号 4,341,600 公开了一种用于蒸馏乙烯基甲苯的方法,包括在 N -亚硝基二苯胺 (NDPA) 和二硝基-对甲酚 (DNPC) 的协同聚合抑制混合物的存在下使乙烯基甲苯处在蒸馏条件下。优选将大约 100-大约 300ppm(按重量计)的 NDPA 和大约 300-大约 700ppm(按重量计)的 DNPC 溶于该粗乙烯基甲苯中,并且真空蒸馏所得的溶液。

[0022] 美国专利号 4,466,904 公开了在乙烯基芳族化合物的加热过程中在氧气的存在下使用吩噻嗪、4-叔丁基邻苯二酚和 2,6-二硝基-对甲酚作为聚合抑制剂体系。

[0023] 美国专利号 4,468,343 公开了一种组合物和一种方法,该方法在氧气的存在下使用 2,6-二硝基-对甲酚以及选自苯二胺或 4-叔丁基邻苯二酚中的任一种以防止乙烯基芳族化合物在加热过程中的聚合。

[0024] 美国专利号 5,254,760 教导了通过让至少一种稳定的硝酰基化合物以及至少一种芳族硝基化合物存在而非常有效地抑制乙烯基芳族化合物,如苯乙烯在蒸馏或纯化期间的聚合。

[0025] 美国专利号 5,504,243 公开了一种方法,该方法通过使用 N -羟氧基化合物和一种以上选自锰盐化合物、铜盐化合物、2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和亚硝基化合物的化合物作为抑制剂来抑制可聚合的(甲基)丙烯酸和其酯在它们的生产、运输和存储过程中的聚

合。N- 羟氧基化合物是选自 2,2,6,6- 四甲基哌啶基羟氧基、4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基羟氧基和 4,4',4'' - 三(2,2,6,6- 四甲基哌啶基羟氧基) 亚磷酸酯中的至少一种。据称抑制剂的结合使用提供与单独使用相比更优良的抑制效应。

[0026] 美国专利号 5,545,782 和 5,545,786 公开了与一些氧气结合的确酰基抑制剂降低了乙烯基芳族单体在这种单体的制造过程中的早期聚合。据称即使与确酰基抑制剂结合使用的少量空气也会获得对于该单体的大大延长的抑制时间。

[0027] 美国专利号 5,583,247、5,670,692 和 5,750,765 公开了通过向其中引入有效稳定化量的在 7- 亚甲基处具有吸电子取代基的醌甲基化物以保护烯属不饱和单体,防止其在制造和存储过程中早期聚合。

[0028] 美国专利号 5,616,774 公开了通过向其中引入有效稳定化量的 7- 芳基醌甲基化物以保护烯属不饱和单体而防止其在制造和存储过程中的早期聚合,其中该 7- 芳基取代基是 2-、3-、或 4- 吡啶基,2- 或 3- 噻吩基,2- 或 3- 吡咯基,2- 或 3- 咪唑基,具有 6-10 个碳原子的芳基,或所述芳基被以下基团取代:一个到三个含一到八个碳原子的烷基、含一到八个碳原子的烷氧基、含一个到八个碳原子的烷基硫、含一个到八个碳原子的烷基氨基、含二到八个碳原子的二烷基氨基、含二到八个碳原子的烷氧羰基、羟基、硝基、氨基、氰基、羧基、甲酰胺基、氯、或所述取代基的混合物。还公开了这些醌甲基化物与至少一种稳定的确酰基化合物的结合物。

[0029] 美国专利号 5,888,356 公开了在没有空气的情况下通过在单独的 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -N- 羟氧基或 4- 乙酰氨基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -N- 羟氧基,或其与对亚硝基苯酚或 2- 甲基 -4- 亚硝基苯酚的混合物的存在下处理乙烯基芳族或乙烯基脂族化合物来抑制乙烯基芳族或乙烯基脂族化合物在高温下的聚合。

[0030] 美国专利号 5,910,232 教导了通过将稳定的硝基氧自由基化合物添加到苯乙烯进料和至少一种塔的回流中改进在苯乙烯处理中的抑制表现。还可以任选地将无毒的阻滞剂,如苯二胺,添加到该苯乙烯进料和该回流中。

[0031] 美国专利号 6,342,647 公开了通过添加包含受阻羟胺,和任选地,与该受阻羟胺一起的增效剂的组合物可以抑制乙烯基芳族化合物,如苯乙烯的聚合。在该发明的一个实施方案中,该受阻 N,N- 二取代的羟胺具有通式: $[(R^1R^2R^3)C]_2N-OH$, 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自氢,直链、支化或环状烷基,芳基,芳烷基和烷芳基结构部分;其中每个 C 上的 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至多两个可以同时是氢;其中一个 C 上的 R^1 、 R^2 和 R^3 中的一个或多个可以连接到另一个 C 上的 R^1 、 R^2 和 R^3 以形成选自亚烷基和亚芳烷基结构部分的环状结构部分;其中任何一个 C 上的 R^1 、 R^2 和 R^3 中的任意两个可以连在一起以形成环烷基;其中任何上述限定的 R^1 、 R^2 和 R^3 可以包含选自 N、O 和 S 的一种或多种杂原子;和其中在该受阻 N,N- 二取代的羟胺中的碳原子总数为 6 到 70 个。任选的增效剂可以包括烷基取代的羟基芳烃如 2,5- 二-叔丁基氢醌,和氢转移试剂如 1,2,3,4- 四氢化萘;等,以及它们的混合物。

[0032] 美国专利号 6,395,943 公开了一种用于抑制乙烯基芳族化合物,如苯乙烯,在其蒸馏过程中的聚合的方法。该方法包括将至少两种抑制剂的混合物添加到该乙烯基芳族化合物中。一种这样的结合是 N,N'- 二-2- 丁基 -N,N',4- 二亚硝基 -1,4- 二氨基苯和二硝基甲酚。还可以添加稳定剂如 N,N'- 二-2- 丁基 -1,4- 二氨基苯。

[0033] 美国专利号 6,685,823 公开了一种用于抑制烯属不饱和单体的早期聚合的方法,

包括向所述单体中添加有效量的至少一种选自 C-亚硝基苯胺和醌亚胺脒化合物的抑制剂。还公开了包含以下物质的组合物:A) 烯属不饱和单体和 B) 足以防止所述烯属不饱和单体的蒸馏或纯化过程中的早期聚合的有效抑制量的至少一种选自 C-亚硝基苯胺和醌亚胺脒化合物的抑制剂,该抑制剂与有效量的氧气或空气一起使用以提高所述抑制剂的抑制活性。

[0034] 欧洲专利申请 0 178 168 A2 公开了一种通过使用硝基氧自由基来抑制 α , β -烯属不饱和一元羧酸在其通过蒸馏进行的回收过程中的聚合的方法。

[0035] 欧洲专利申请 240, 297 A1 教导了使用取代的羟胺和二硝基酚以抑制乙烯基芳族化合物在蒸馏过程中高温下的聚合。

[0036] 欧洲专利申请 0 765 856 A1 公开了一种稳定化的丙烯酸组合物,其中在用于纯化或分离该丙烯酸的蒸馏过程中以及在运输和存储过程中抑制了该丙烯酸的聚合。该组合物包含三种组分:(a) 丙烯酸,(b) 稳定的硝酰基自由基,和 (c) 具有至少一个可转移的氢的二杂-取代的苯化合物(例如,醌衍生物如氢醌的一甲醚(MEHQ))。在蒸馏过程、运输和存储期间,组分 (b) 和 (c) 以聚合抑制量存在。在蒸馏过程中,优选与组分 (b) 和 (c) 一起添加氧气 (d)。

[0037] FR 2, 761, 060 涉及通过将基于羟氧基-四甲基哌啶衍生物的自由基抑制剂注入工艺排出物中而使乙基苯脱氢来防止苯乙烯在其生产过程中的早期聚合。

[0038] Hung. 150, 550 公开了用有机亚硝基化合物,例如对 $\text{-H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{NO}$ (I)、 α -亚硝基- β -萘酚或 β -亚硝基- α -萘酚抑制自由基聚合。例如,据称将 0.3 克 (I) 添加到一升苯乙烯中已经获得后者数月的稳定性。此外,(I) 可以用偶氮二异丁腈除去。

[0039] JP2003277302 公开了在一定的实验室试验条件下 5ppm 的 4-羟基 TEMPO/95ppm 的 DBSA 的共混物可以抑制苯乙烯聚合十分钟。

[0040] JP2003277423 公开了 5ppm DBSA/100ppm DNBP 显示良好的抑制作用。

[0041] SU-478838 涉及使用含醌的二元阻聚剂抑制低聚酯丙烯酸酯的自由基聚合和防止低聚物过氧化物。

[0042] WO 98/14416 公开了通过添加稳定的受阻硝酰基自由基和脒化合物的组合物抑制乙烯基芳族单体如苯乙烯的聚合。

[0043] WO 98/25872 涉及包含以下的物质混合物:(A) 包含乙烯基的化合物;(B) 抑制该包含乙烯基的化合物的早期聚合并且包含以下物质的有效量的混合物:(i) 至少一种在 α -碳原子上不携带任何氢原子的仲胺的 N-羟氧基化合物;和 (ii) 至少一种铁化合物;(C) 任选地硝基化合物;和 (D) 任选地共稳定剂。该出版物还公开了一种用于抑制包含乙烯基的化合物 (A) 的早期聚合的方法,并公开了使用任选地与硝基化合物 (C) 和 / 或共稳定剂 (D) 混合的 (B) 用于抑制可自由基聚合的化合物的早期聚合和使有机材料抵御自由基的不良影响而稳定化。

[0044] WO 99/20584 公开了通过添加稳定的硝基氧自由基化合物和无毒的苯二胺化合物的结合物可以抑制苯乙烯的无氧生产过程中的聚合。

[0045] Georgieff, K. K., J. Appl. Polymer Sci. 9(6):2009-18(1965) 测量了以下化合物对甲基丙烯酸甲酯的本体聚合的抑制效果:氢醌、对叔丁基邻苯二酚、对甲氧基苯酚、2,4-二氯-6-硝基苯酚、没食子酸正丙酯、二叔丁基-对甲酚、2,2'-亚甲基双(4-甲

基-6-叔丁基苯酚)、1-氨基-7-萘酚、对苯醌、2,6-二氯-对苯醌、2-氨基-1,4-萘醌、三氨基蒽醌、二苯胺、对亚硝基二甲基苯胺、 α -和 β -萘胺、吩噻嗪、N-亚硝基二甲胺、六甲基磷酰胺、正十二烷基硫醇、苯硫醇、2,2-二苯基-1-间三硝苯基偕胺肼、苯肼、二乙烯基乙炔和各种铈和铜盐。在试管中在 101.2°C 的浴中进行聚合,其中使用过氧化苯甲酰作为引发剂。通常地,苯酚和萘酚是最强的抑制剂,后面是醌、芳族胺、2,2-二苯基-1-间三硝苯基偕胺肼、五氯化铈、苯肼、二乙烯基乙炔和硫醇。Harth, E. 等人的 Chem. Commun. 9: 823-824 (2001) 报道了分子内 H-键是增加用于硝基氧中间活性自由基聚合的烷氧基胺引发剂性能的有效方法。

[0046] 上述文献在此整体引入作为参考。

发明内容

[0047] 乙烯基化合物,如苯乙烯和丙烯酸酯,在高温下具有强烈的聚合倾向是为人熟知的。这一聚合在它们的制造、加工、处理、存储和使用过程中是不合需要的。在单体纯化过程(通常通过连续的真空蒸馏)过程中的特殊问题,可溶性聚合物的形成,导致单体的损失,即,较低的产率,和任何可能产生的焦油的粘度增加,以及生产效率的损失,这归因于聚合物在正在用于纯化的设备中或设备上的沉积,其沉积物必须时常除去,并且在不能添加新的抑制剂时的设备干扰过程中放热的和无法控制的聚合可能导致灾难性的结果。

[0048] 已经提出了各种化合物并且用于在不同条件下抑制烯属不饱和单体的不受控制的和不希望的聚合。许多有效抑制乙烯基芳族化合物在存储条件下的聚合的化合物,如烷基酚或氢醌,不适合于真空蒸馏过程,因为它们仅在氧气的存在下是有效的。因此真空蒸馏塔中的氧分压过低,使得这些存储抑制剂没有效果。

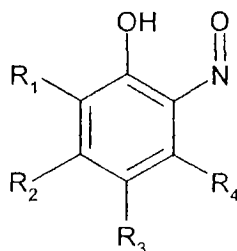
[0049] 对于在连续的蒸馏过程中有效的化合物,理想的抑制剂应该在有和没有空气两种情况下都起作用。目前,这些抑制剂分为两类:“真正的抑制剂”和“阻滞剂”。所谓“真正的抑制剂”确保不合需要的聚合物在正常操作条件下的较低量的产生;然而,在设备干扰期间,当不能添加新的“真正的抑制剂”时,剩余的抑制剂快速被消耗,并且聚合可能失去控制。这些“真正的抑制剂”包括硝基氧、芳族亚硝基化合物、(非邻位)亚硝基苯酚、N-亚硝基芳族化合物等。相反,“阻滞剂”允许更多的聚合物在正常操作期间形成,这导致相对低的单体生产量,但是在设备干扰期间,认为“阻滞剂”能够长时间地保护塔。认为芳族硝基苯酚是这样的化合物。此前已知的蒸馏抑制剂不具有“真正的抑制剂”和“阻滞剂”两者的性质并且不十分令人满意。

[0050] “真正的抑制剂”和“阻滞剂”的物理共混物似乎解决了该问题。例如,通常使用可商购的 100ppm 硝基氧和 150ppm DNBP 共混物的共混物,但是实际上,它们在严重的设备干扰期间不提供足够久的保护。“真正的抑制剂”在设备干扰期间很快被消耗,而剩在该物理共混物中的 DNBP “阻滞剂”的量(在这种情况下比单独使用阻滞剂本身的情况下显著更少)不足以处理这种情况。因此,聚合可能更快地失去控制,因为该共混物不能提供该设备足够长的保护时间。

[0051] 本发明涉及在有或没有空气或氧气的情况下单独使用或与至少一种其它的抑制剂结合使用至少一种同时具有真正的抑制剂和阻滞剂特性的化合物以防止或阻滞烯属不饱和单体的聚合。

[0052] 更具体地说,本发明涉及一种用于抑制烯属不饱和单体的早期聚合的方法,包括:向所述单体中添加有效量的至少一种具有以下结构的亚硝基抑制剂:

[0053]



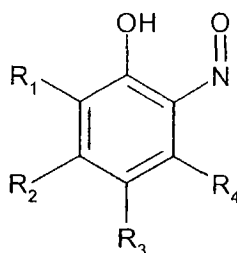
[0054] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、硝基、亚硝基、卤素、COOR, 其中 R 是氢或烷基、烷基和杂原子取代的烷基;或相邻的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 , 即, R_1 和 R_2 , 或 R_2 和 R_3 , 或 R_3 和 R_4 , 可以结合在一起形成取代或未取代的稠合六元环。为方便起见,具有这种结构的化合物在此仅称作邻亚硝基苯酚。

[0055] 另一方面,本发明涉及包含以下物质的组合物:

[0056] A) 烯属不饱和单体和

[0057] B) 足以防止所述烯属不饱和单体在蒸馏或纯化期间早期聚合的有效抑制量的至少一种具有以下结构的亚硝基化合物:

[0058]



[0059] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、硝基、亚硝基、卤素、COOR, 其中 R 是氢或烷基、烷基和杂原子取代的烷基;或者相邻的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 可以结合在一起形成取代或未取代的稠合六元环。

[0060] 优选地,该亚硝基化合物是取代或未取代的邻亚硝基苯酚或取代或未取代的邻亚硝基萘酚。

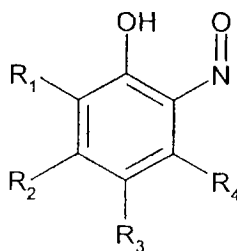
[0061] 优选实施方案的描述

[0062] 本发明的亚硝基化合物(可商购)可以单独使用或与以下物质结合使用:至少一种硝酰基化合物,至少一种硝基芳族化合物,至少一种醌烷化物,至少一种醌衍生物,至少一种氢醌衍生物,至少一种羟胺化合物,至少一种苯二胺化合物,空气或氧气,或上述物质的混合物。

[0063] 这些化合物适合于在宽的温度范围内使用,但是用于通过本发明的方法稳定化的烯属不饱和单体的蒸馏温度通常为大约 60°C - 大约 180°C , 优选从大约 70°C - 大约 165°C , 更优选大约 80°C - 大约 150°C 。这种蒸馏通常在大约 10- 大约 1, 200mm 汞的绝对压力下进行。

[0064] 如上所述,用于本发明实践的亚硝基化合物具有以下结构:

[0065]



[0066] 其中 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 独立地选自氢、硝基、亚硝基、卤素、烷基、杂原子取代的烷基和 COOR ，其中 R 是氢或烷基；或相邻的基团 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 ，即， R_1 和 R_2 ，或 R_2 和 R_3 ，或 R_3 和 R_4 ，可以结合在一起形成取代或未取代的稠合六元环。

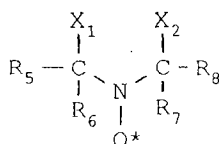
[0067] 当 R 、 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的任一个是烷基时，它们优选是含 1 到大约 15 个碳原子的烷基，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、上述的异构体和它们的混合物。同样地，当 R_1 、 R_2 、 R_3 或 R_4 中的任一个是杂原子取代的烷基时，它们的烷基结构部分优选包含 1 到大约 15 个碳原子。优选地，这种杂原子取代的烷基的杂原子选自氧、硫、氮和它们的结合。

[0068] 当本发明的亚硝基化合物包含取代的稠合六元环时，该环上的取代基可以是任何不会显著地不利地影响该化合物整体上的真正的抑制剂和阻滞剂特性的取代基。

[0069] 最优选地，用于本发明实践的亚硝基化合物选自 2-亚硝基-萘酚、1-亚硝基-2-萘酚和它们的混合物。

[0070] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的硝酰基化合物优选具有以下结构：

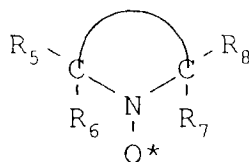
[0071]



[0072] 其中 R_5 和 R_8 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基， R_6 和 R_7 ：(1) 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基，或 (2) 结合在一起与氮形成环结构； X_1 和 X_2 ：(1) 独立地选自卤素、磷（其任何一种氧化态）、氰基、 COOR_9 、 $-\text{S}-\text{COR}_9$ 、 $-\text{OCOR}_9$ （其中 R_9 是烷基或芳基）、酰氨基、 $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、羰基、烯基或含 1-15 个碳原子的烷基，或 (2) 结合在一起与氮形成环结构。

[0073] 在尤其优选的实施方案中，该硝酰基化合物具有以下结构通式：

[0074]



[0075] 其中 R_5 和 R_8 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基， R_6 和 R_7 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基，并且

[0076]

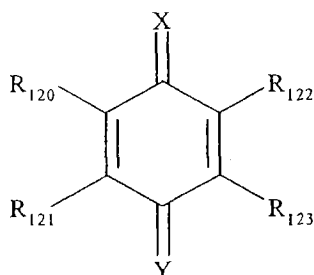


[0077] 部分表示形成五、六、或七元杂环所需的原子。

[0078] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的酰基化合物优选具有以

下结构：

[0079]



[0080] 其中

[0081] X 是氧；

[0082] Y 是 CR₁₂₄R₁₂₅；

[0083] R₁₂₀、R₁₂₁、R₁₂₂ 和 R₁₂₃ 独立地选自氢、烷基、芳基、环烷基、磺酰基、杂环、取代的烷基、取代的芳基、OR₁₁₀、NR₁₁₀R₁₁₁、SR₁₁₀、NO、NO₂、CN、COR₁₁₂ 和卤素，或 R₁₂₀ 和 R₁₂₁ 可以结合在一起和 / 或 R₁₂₂ 和 R₁₂₃ 可以结合在一起分别形成一个或两个环结构，其中的任一个环结构可以是五 - 七元的；

[0084] R₁₂₄ 和 R₁₂₅ 独立地选自氢、烷基、芳基、环烷基、杂环、取代的烷基、取代的芳基、OR₁₁₀、NR₁₁₀R₁₁₁、SR₁₁₀、NO₂、NO、CN、COR₁₁₂、卤素，和 / 或可以结合在一起形成五 - 七元的环结构；

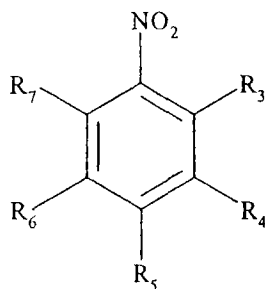
[0085] R₁₁₀ 和 R₁₁₁ 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、苄基、环、杂环、取代的烷基或芳基（其中该取代基是 C、O、N、S 或 P）和 COR₁₀₂，或者 R₁₁₀ 和 R₁₁₁ 可以结合在一起形成五 - 七元的环结构；

[0086] R₁₁₂ 是 R₁₀₂、OR₁₀₂ 或 NR₁₀₂R₁₀₃；和

[0087] R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 独立地选自氢、烷基、芳基、苄基、环、杂环和取代的烷基或芳基（其中该取代基是 C、O、N、S 或 P），或者 R₁₀₂ 和 R₁₀₃ 可以结合在一起形成五 - 七元的环结构。

[0088] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的硝基芳族化合物优选具有以下结构：

[0089]



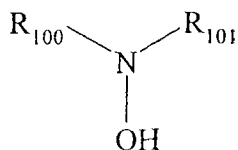
[0090] 其中

[0091] R₃ 至 R₇ 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、NR₈ (R₉)、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基，或者任意两个相邻的 R 可以形成为芳基、环烷基、聚芳基或杂环的环状环；

[0092] R₈ 和 R₉ 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。优选地，R₈ 是氢，R₉ 是烷基。优选地，R₃ 是羟基，R₆ 是硝基，R₄ 是烷基。

[0093] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的羟胺化合物优选具有以下结构：

[0094]

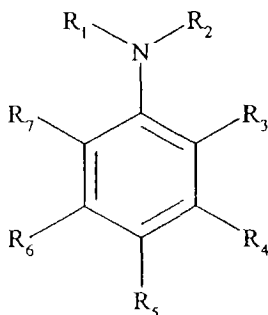


[0095] 其中

[0096] R_{100} 和 R_{101} 独立地选自氢、烷基、亚烷基、苯亚甲基、芳基、苄基、 COR_{102} 、 COOR_{102} 、 $\text{CONR}_{102}\text{R}_{103}$ 、环、杂环、羟烷基和取代的烷基或芳基（其中该取代基是 C、O、N、S 或 P），或者 R_{100} 和 R_{101} 可以结合在一起形成五 - 七元的环结构。

[0097] 可以与本发明的实践中的亚硝基化合物结合使用的苯二胺化合物优选具有以下结构：

[0098]



[0099] 其中

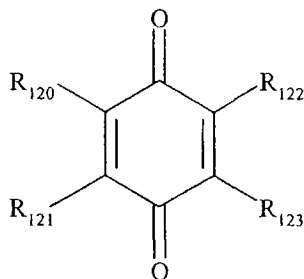
[0100] R_1 和 R_2 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、亚硝基和磺酰基，或者 R_1 和 R_2 可以形成为芳基、环烷基、聚芳基、或杂环的环状环；

[0101] R_3 至 R_7 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、 NR_8 (R_9)、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基，或者任意两个相邻的 R 可以形成为芳基、环烷基、聚芳基或杂环的环状环，条件是 R_3 至 R_7 中的至少一个必须是 NR_8 (R_9) 基团；

[0102] R_8 和 R_9 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。优选地， R_1 是氢， R_2 是烷基或芳基， R_8 是氢， R_9 是烷基。

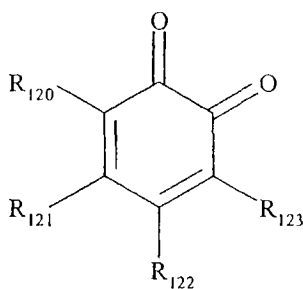
[0103] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的醌化合物优选具有以下结构：

[0104]



[0105] 或

[0106]



[0107] 其中

[0108] R_{120} 、 R_{121} 、 R_{122} 和 R_{123} 独立地选自氢、烷基、芳基、环烷基、磺酰基、杂环、取代的烷基、取代的芳基、 OR_{110} 、 $NR_{110}R_{111}$ 、 SR_{110} 、 NO 、 NO_2 、 CN 、 COR_{112} 和卤素，或者 R_{120} 和 R_{121} 可以结合在一起和 / 或 R_{122} 和 R_{123} 可以结合在一起分别形成一个或两个环结构，其中的任一个可以是五 - 七元的；

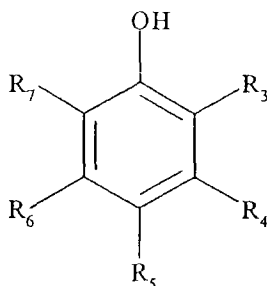
[0109] R_{110} 和 R_{111} 独立地选自氢、烷基、芳基、苄基、环、杂环、取代的烷基或芳基（其中该取代基是 C、O、N、S 或 P）和 COR_{102} ，或者 R_{110} 和 R_{111} 可以结合在一起形成五 - 七元的环结构；

[0110] R_{112} 是 R_{102} 、 OR_{102} 或 $NR_{102}R_{103}$ ；

[0111] R_{102} 和 R_{103} 独立地选自氢、烷基、芳基、苄基、环、杂环和取代的烷基或芳基（其中该取代基是 C、O、N、S 或 P），或者 R_{102} 和 R_{103} 可以结合在一起形成五 - 七元的环结构。

[0112] 可以与用于本发明实践的亚硝基化合物结合使用的氢醌化合物优选具有以下结构：

[0113]



[0114] 其中

[0115] R_3 至 R_7 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、 NR_8 (R_9)、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基，或者任意两个相邻的 R 可以形成为芳基、环烷基、聚芳基或杂环的环状环，条件是 R_3 至 R_7 中的至少一个必须是 OH 基团；

[0116] R_8 和 R_9 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。优选地， R_5 是 OH 并且 R_3 和 R_6 是烷基，或者 R_3 是 OH 并且 R_5 是烷基。

[0117] 在上文中，烷基（或者取代的烷基），或烷氧基的烷基结构部分，优选包含 1-15 个碳原子，例如，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、十五烷基等，和它们的异构体，例如叔丁基、2-乙基己基等。更优选的是该烷基（或者取代的烷基）具有 1-5 个碳原子（例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基，和它们的异构体）。在该取代的烷基上的取代基可以是任何不会干扰该化合物的功能的结构部分。芳基优选具有 6 到 10 个碳原子（例如，苯基或者萘基），其此外可以被无干扰的取代基例如低级烷基、卤素等取代。

[0118] 基于该烯属不饱和单体的重量，亚硝基化合物（单独的或者与磺酰基化合物、和 /

或硝基芳族化合物、和 / 或醌烷化物、和 / 或醌化合物、和 / 或氢醌化合物、和 / 或羟胺化合物、和 / 或苯二胺化合物结合) 的有效量通常为大约 1-2, 000ppm, 但是取决于使用条件, 这一范围以外的量也可能是合适的。基于该烯属不饱和单体的重量, 该量优选为大约 5- 大约 1, 000ppm。

[0119] 基于该烯属不饱和单体重量, 用于本发明实践的空气或者氧气的量通常为大约 1-2, 000ppm, 但是取决于使用条件, 这一范围以外的量也可能是合适的。基于该烯属不饱和单体的重量, 该量优选为大约 1- 大约 1, 000ppm。

[0120] 本发明的优选的实施方案包括一种方法, 其中使用 1-99wt% 的至少一个亚硝基化合物和 99-1wt% 的至少一种其它化合物的混合物。更优选的混合物包含 5-75wt% 的至少一种亚硝基化合物和 95-25wt% 的至少一种其它化合物。仍然更优选的混合物包含 5-50wt% 的至少一种亚硝基化合物和 95-50wt% 的至少一种其它化合物。

[0121] 该烯属不饱和单体 (其早期聚合是本发明的主题) 可以是任何这样的单体, 即该单体在其制造、存储和 / 或分配过程中的不希望的聚合是问题。将得益于本发明的实践的那些单体包括: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、聚乙烯基苯、烷基化的苯乙烯、2- 乙烯吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、氯丁二烯、异戊二烯等。

[0122] 该烯属不饱和单体不一定会由于该抑制剂共混物的存在而长时间地被稳定化, 尤其是当该单体在蒸馏中被加热时, 但是只要在静态体系中在聚合开始之前可以将它们加热的时间有可测量的增加和 / 或在动态体系中在恒温下制造的聚合物的量随着时间保持恒定, 那么就可以认为它们是稳定的。

[0123] 本领域技术人员将理解的是, 如果需要的话, 其它的自由基清除剂可以包含在该稳定化的组合物中。例如, 如在美国专利号 5, 545, 782 和 5, 545, 786 中公开的那样, 可以添加空气或 O_2 , 还可以添加具有至少一个可转移的氢的二杂取代的苯化合物, 例如欧洲专利申请 0 765 856A1 中公开的醌衍生物如氢醌的一甲基醚, 以及本领域技术人员熟悉的其它抑制剂。上述公开内容在此整体引入作为参考。

[0124] 可以将用于本发明实践的组合物引入将通过任何常规方法进行保护的单体中。其可以通过任何合适的方法仅在所需应用的点的上游作为在适合的溶剂中的浓缩溶液添加。例如, 可以在注入蒸馏机组 (train) 之前将各个组分分别地或结合在一起注入该单体给料槽中。也可以连同引入的进料一起或通过单独的入口将各个组分分别地注入该蒸馏机组中, 只要存在该化合物的有效分配。因为在蒸馏操作过程中该化合物逐渐被耗尽, 所以通过在蒸馏过程中补充它们以保持其在蒸馏设备中的合适的量通常是有利的。可以大体连续的基础上或间歇地进行添加, 以保持各种组分的浓度在最低所需水平以上。

[0125] 本发明的优点以及重要的特征将从以下实施例中更加显而易见。

[0126] 实施例

[0127] 抑制剂溶液的制备

[0128] 通过从 CaH_2 中蒸馏将叔丁基邻苯二酚 (TBC) 从商购的苯乙烯中除去。将所需量的抑制剂与作为内标物的聚苯乙烯标准样品 (Mn 自 2, 000, 000, 500ppm wt%) 一起直接地添加到该无 TBC 的苯乙烯中。在氮气下的 GPC Schlenk 测试的过程

[0129] 向具有磁性搅拌棒和隔膜的 100mL Schlenk 烧瓶中, 添加 20mL 苯乙烯溶液与所需

量的抑制剂。将该烧瓶连接到双歧管上并且通过三个冷冻 - 泵送 - 解冻循环排气以除去所有氧气, 并且允许回暖到室温, 然后放入预加热的油浴 (116°C) 以在 N₂ 下加热。在各个时间间隔下, 通过气密的注射器取得 0.2mL 溶液用于凝胶渗透色谱法 (GPC) 分析。当该溶液变得太粘稠以致不能通过注射器取样时, 通常停止该反应, 并且最后的样品是在将该烧瓶冷却至室温并且打开接触空气之后从烧瓶中直接取得。

[0130] 进行上述过程以提供以下数据。

[0131] 表格

[0132]

抑制剂体系	外观, 聚合物比例 (wt%) 和M _n					
	3小时	8小时	16小时	24小时	48小时	72小时
500PPM	油状	油状	油状	油状	油状	粘稠的
2NNP	0.3%	2.2%	6.1%	10.1%	22.1%	29.4%
	5,000	26,000	35,000	36,000	36,000	37,000
DNBP	油状	油状	非常粘稠的	胶粘的	不可获得	不可获得
	0.7%	2.7%	23.8%	不可获得		
	16,000	26,000	162,000			
SFR	油状	油状	非常粘稠的	胶粘的	不可获得	不可获得
	1.6%	6.3%	21.7%	62.5%		
	22,600	42,000	76,000	123,000		
QE	油状	粘稠的	胶粘的	不可获得	不可获得	不可获得
	0.31%	9.2%	40%			
	6,800	224,000	413,000			
XTR	油状	非常粘稠的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	1.4%	18.5%				
	172,000	247,000				
2,6-二叔丁基-4-亚硝基苯酚(75% 肟形式)	非常粘稠的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	7.5%					
	140,000					
2,5-二叔丁基醌	粘稠的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	4.5%					
	186,000					
环己酮肟	胶粘的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	11.0%					
	540,000					
BHEB	胶粘的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	12.2%					
	550,000					
纯苯乙烯	胶粘的	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得	不可获得
	12.5%					
	550,000					

[0133] 该缩写表示:

[0134] 该缩写表示:

[0135] 2NNP(2-亚硝基-1-萘酚)

[0136] DNBP(2-仲丁基-4,6-二硝基酚)

[0137] QE(1,5-二叔丁基-3-亚乙基-6-亚甲基环己-1,4-二烯)

[0138] SFR(4-氧-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基)

[0139] XTR(N-(1,4-二甲基戊基)-N-(4-亚硝基苯基)胺)

[0140] BHEB(丁基化羟基乙基苯)

[0141] 上述数据表明 2-亚硝基-1-萘酚在防止聚合物形成方面优于其对亚硝基苯酚对应物和其它的抑制剂。所形成的聚合物具有非常低的分子量(可以避免交联问题)、低的粘度(易于除去),因此可以提供对重沸器的长期的保护。

[0142] 考虑到在不脱离基于本发明的原理的情况下可以作出的许多改变和修改,应该参照所附权利要求书来理解本发明提供的保护范围。