



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0067090
(43) 공개일자 2010년06월18일

(51) Int. Cl.

C07C 51/50 (2006.01) C07C 51/38 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) C07C 69/54 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7006887

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년07월29일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/071474

(87) 국제공개번호 WO 2009/032427

국제공개일자 2009년03월12일

(30) 우선권주장

60/969,215 2007년08월31일 미국(US)

(71) 출원인

알케마 인코포레이티드

미국 펜실바니아주 19103-3222 필라델피아 마켓 스트리트 2000

(72) 발명자

프루치 올랜 에스.

미국 웨스트버지니아주 25526 허리케인 그린브라이어 애비뉴 13

리브스 크리스토퍼 티.

미국 웨스트버지니아주 25526 허리케인 스테링 드라이브 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 29 항

(54) 아크릴산 및 아크릴레이트 공정에서 중합 및 오염의 억제방법

(57) 요약

본 발명은, 수용액 중에서 산소의 존재하에 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염, 예를 들면, 아크릴산 또는 이의 에스테르의 중합을 억제하는 방법에 관한 것으로서, 당해 방법은 상기 수용액과 (i) 50ppm 이상의 N-옥실 화합물, 예를 들면, 4-하이드록시-TEMPO 및 (ii) 망간 이온을 포함하는 억제제를 혼합시키는 단계를 포함하며, 상기 N-옥실 화합물과 망간 이온이, 상기 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 염을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비로 존재한다.

(72) 발명자

브룩스 윌리엄 씨.

미국 웨스트버지니아주 25177 세인트 올번스 인디
안 트레일 12

양 에드문드 제이.

미국 텍사스주 77062 휴스턴 브룩 아버 코트 15310

라운디 로저 엘.

미국 웨스트버지니아주 25526 허리케인 찰리 스트
리트 703

특허청구의 범위

청구항 1

수용액 중에서 산소의 존재하에 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 비닐 중합을 억제하는 방법으로서,

상기 수용액과 (i) 50ppm 이상의 N-옥실 화합물 및 (ii) 망간 이온을 포함하는 억제제를 혼합시키는 단계를 포함하며, 상기 N-옥실 화합물과 망간 이온이, 상기 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 염을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비로 존재하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염이 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물이 4-하이드록시 TEMPO인 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 망간 이온이 +2가인 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 수용액이 급냉탑 내부에 있는 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 수용액이 증류탑 내부에 있고, 상기 증류탑이 (i) 리보일러, 기저부(base section), 응축기 및 플래셔(flasher) 중의 하나 이상을 포함하거나 이들과 조합되고 (ii) 기체를 함유하며, 공기가 상기 리보일러 또는 기저부를 통해 상기 증류탑으로 공급되는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 충분한 공기가 상기 탑에 공급되어 상기 탑 내의 산소 함량이 상기 탑 내부의 기체의 0.1몰% 이상으로 존재하는 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르가 아크릴산 또는 메타크릴산인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 억제제가 100ppm 이상의 양으로 상기 수용액에 존재하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물 및 망간 이온이 50:1 내지 75:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온 중량비로 존재하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 억제제가 페노티아진을 추가로 포함하는 방법.

청구항 12

모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 수용액이 산소의 존재하에 중합되지 않도록 안정화시키기 위한 억제제로서, N-옥실 화합물 및 망간 이온을 50:1 내지 100:1 미만의 중량비로 포함하는 억제제.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염이 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르인 억제제.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물이 4-하이드록시 TEMPO인 억제제.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 망간 이온이 +2가인 억제제.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르가 아크릴산 또는 메타크릴산인 억제제.

청구항 17

산소의 존재하에 중합되지 않도록 안정화된 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 수용액으로서,

상기 용액은 (a) 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염, (b) 물, 및 (c) (i) 50ppm 이상의 N-옥실 화합물 및 (ii) 망간 이온을 포함하는 억제제를 포함하고, 상기 N-옥실 화합물 및 망간 이온이, 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 염을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비로 존재하는, 수용액.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염이 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르인 수용액.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물이 4-하이드록시 TEMPO인 수용액.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 망간 이온이 +2가인 수용액.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르가 아크릴산 또는 메타크릴산인 수용액.

청구항 22

제21항에 있어서, 물이 미량 존재하는 수용액.

청구항 23

수용액 중에서 산소의 존재하에 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 비닐 중합을 억제하기 위한 방법으로서, 상기 수용액을 N-옥실 화합물 및 망간 이온을 포함하는 억제제와 혼합시키는 단계를 포함하는 방법에 있어서,

상기 수용액과 (i) 50ppm 이상의 N-옥실 화합물 및 (ii) 망간 이온을 포함하는 억제제를 혼합시키는 단계를 포함하고, 상기 N-옥실 화합물과 망간 이온이, 상기 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 염을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비로 존재함을 개선점으로 하는, 방법.

청구항 24

말레산을 포함하는 용액을 120℃ 이상의 온도에서 500ppm 이상의 N-옥실 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는,

말레산을 아크릴산으로 되도록 탈카복실화시키는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물이 4-하이드록시-TEMPO인 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 말레산 용액이 Mn(II) 및 Cu(II) 중의 하나 이상과 배합하여 4-하이드록시-TEMPO와 접촉되는 방법.

청구항 27

모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 수용액을 산소의 존재하에 중합되지 않도록 안정화시키기 위한 억제제로서,

상기 억제제가 (i) N-옥실 화합물과 (메트)아크릴산, 이의 아세트산 및 아크릴산 이량체 중의 하나 이상과의 반응 생성물 및 (ii) 망간 이온을 상기 반응 생성물 대 망간 이온의 중량 비를 50:1 내지 100:1 미만의 중량비로 하여 포함하는, 억제제.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 N-옥실 화합물이 4-하이드록시-TEMPO인 억제제.

청구항 29

수용액 중에서 산소의 존재하에 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 비닐 중합을 억제하는 방법으로서,

(a) (i) N-옥실 화합물과 (메트)아크릴산, 이의 아세트산 및 아크릴산 이량체 중의 하나 이상과의 반응 생성물 및 (ii) 망간 이온을 상기 반응 생성물 대 망간 이온의 중량 비를 50:1 내지 100:1 미만의 중량비로 하여 포함하는 억제제를 제조하는 단계 및

(b) 상기 억제제가 상기 수용액의 중량을 기준으로 하여 50ppm 이상의 양으로 존재하도록 상기 억제제를 상기 수용액과 혼합하는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원에 대한 참조

[0002] 본 출원은 본원에 전문이 참조로서 인용되는 2007년 8월 31일자로 출원된 미국 특허원 제60/969,215호의 이권을 청구한다.

[0003] 본 발명은 아크릴산 및 아크릴레이트 공정에 관한 것이다. 한 양태에서, 본 발명은 원치 않는 아크릴산 및 아크릴레이트 중합과 이로 인한 공정 장치의 오염을 억제하는 것에 관한 것인 한편, 다른 양태에서, 본 발명은 N-옥실 화합물 및 망간 이온을 포함하는 억제제의 아크릴산 및 아크릴레이트 공정에서의 용도에 관한 것이다. 또 다른 양태에서, 본 발명은 망간 이온에 대한 높은 비의 N-옥실 화합물을 포함하는 억제제에 관한 것이다.

배경기술

[0004] 프로필렌 및 공기로부터 아크릴산을 증기상 제조하는 데 있어서, 상기 기상 생성물 스트림을 냉각 공정액으로 급냉시킨 다음, 정제하였다. 상기 급냉으로 25중량% 이상의 액상 아크릴산, 최대 75중량%의 물 및 미량의 각종 액체 부산물로 이루어진 액체 스트림이 생성된다. 상기 냉각 공정액의 대부분은 전형적으로 상기 급냉탑의 기저로부터 취한 수성 아크릴산을 포함하며, 상기 탑의 상부로 펌핑된다. 액상 아크릴산이 기상 아크릴산에 비해 원치 않는 비닐 중합을 훨씬 더 잘 일으키므로, 중합 억제제가 이러한 펌프 주위의 루프에서 상기 스트림에 전형적으로 첨가된다.

[0005] 흔히 사용되는 억제제의 한 부류는 하이드로퀴논을 단독으로 또는 망간 또는 구리의 이온과 같은 금속 이온과

조합해서 포함한다. 이들 억제제들이 효과적인 반면, 이들 억제제들은 또한 공정 장치(전형적으로, 상기 반응수가 반응기로 재순환되는 경우, 스팀 발생기와 같은 정화 장치)에 오염을 일으킬 수 있다. 예를 들면, 하이드로퀴논은 아크릴산 공정의 부산물인 포름알데히드와 반응하여 노불락형 중합체를 생성하며, 이는 장치 측벽 및 밸브에 부착될 것이다. 이어서, 이러한 중합체성 오염물은 장치 측벽을 가로지르는 열 교환과 밸브의 작동을 방해한다. 이는 또한 상기 장치의 빈번한 세정과 중단 시간(down-time)을 필요로 할 수 있다.

[0006] 이러한 노불락형 중합체 오염은 상기 하이드로퀴논 억제제를 포름알데히드와 반응하지 않을 수 있는 또다른 수용성 억제제로 대체함으로써 제거될 수 있다. 예를 들면, 미국 특허 제5,504,243호는 N-옥실 화합물, 예를 들면, 4-하이드록시 TEMPO(4-HT)를 망간염, 구리염, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 니트로소 화합물 중의 둘 이상과 배합하여 포함하는 억제제를 사용하여 (메트)아크릴산 및 에스테르의 중합을 억제하는 방법을 기술한다. 상기 특허의 유럽 상응 특허, 즉 EP 0 685 447은 유사한 억제제를 기술하지만, 이 억제제는 N-옥실 화합물을 망간염, 구리염, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 및 니트로소 화합물 중의 하나 이상과 배합하여 포함한다. 그러나, 이러한 상응 특허에서, 4-HT와 망간염의 배합물은 4-HT와 망간이 1.33:1 내지 1:1의 중량 비로 존재하는 경우 100℃에서 단지 4시간 동안 억제시킨다. 더욱이, 단지 극소량의 억제제가 사용되며(각 성분 백만부당 약 10부(ppm)), 시판 증류탑은 이의 탑 트레이 상에 상기 억제제를 양호하게 분포시키기 위해 전형적으로 100ppm 이상의 총 억제제를 필요로 한다. 더 추가해서, 비교적 다량의 망간 이온(금속)은 소각로로부터의 회분으로의 목적하지 않은 기여를 하게 하며, 상기 공정 폐기물 스트림(상기 억제제에 대한 궁극적인 저장소)은 폐기된다. 이에 더하여, 이러한 참조문헌은 산소가 억제제 패키지의 필수 성분이라는 어떠한 교시도 없다.

[0007] 발명의 요지

[0008] 한 양태에서, 본 발명은 수용액 중에서 모노-에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염, 바람직하게는 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 중합을 억제하는 방법이며, 상기 방법은 산소, 전형적으로 공기로서 공급되는 산소의 존재하에 상기 수용액과 (i) 50ppm 이상의 N-옥실 화합물 및 (ii) 망간 이온을 포함하는 억제제를 혼합시키는 단계를 포함하며, 상기 N-옥실 화합물과 망간 이온은 산소, 전형적으로 공기로서 공급되는 산소의 존재하에 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 염을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만의 N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비로 존재한다. 상기 탑에 공급되는 공기의 양은 산소가 상기 탑 내의 기체의 0.1몰% 이상으로 존재하는 양이다.

[0009] 또다른 양태에서, 본 발명은 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 수용액이 중합되지 않도록 안정화시키기 위한 억제제이며, 상기 억제제는 산소의 존재하에 N-옥실 화합물 및 망간 이온을 50:1 내지 100:1 미만의 중량비로 포함한다.

[0010] 또다른 양태에서, 본 발명은 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염의 안정화 수용액이며, 상기 수용액은 (i) 모노에틸렌성 불포화 카복실산, 이의 무수물, 에스테르 또는 중화된 염 또는 부분 중화된 염, (ii) 물 및 (iii) 산소 존재하에 N-옥실 화합물과 망간 이온을 50:1 내지 100:1 미만의 중량비로 포함하는 억제제를 포함한다.

[0011] 또다른 양태에서, 프로펜의 산화에 의한 아크릴산 생성시 부산물인 말레산 한 분자가 승온에서 4-하이드록시-TEMPO(즉, 이에 의해 촉매됨)의 존재하에 아크릴산 한 분자로 분해된다(또는 탈카복실화된다). 이러한 말레산 분해는 전형적으로 아크릴산 장치 트레인의 리보일러 또는 이량체 크랙커에서 전형적으로 120℃ 이상의 온도에서 발생할 수 있다.

[0012] 바람직한 양태의 기술

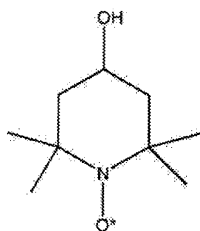
[0013] 본 명세서에서 수치 범위는 상한과 하한을 포함해서 그 사이의 한 단위씩 증가하는 모든 값을 포함하며, 이때 임의의 하한치와 상한치 사이는 둘 이상의 단위로 떨어져 있어야 한다. 일례로서, 예를 들면, 분자량, 점도, 용융 지수 등과 같은 조성상의 특성, 물리적 특성 또는 기타 특성이 100 내지 1,000인 경우, 이는 100, 101, 102 등과 같은 모든 개별적인 값과 100 내지 144, 155 내지 170, 197 내지 200 등과 같은 세부 범위를 명시적으로 열거하는 것으로 간주된다. 1 미만인 값을 함유하거나 1 보다 큰 분수(예: 1.1, 1.5 등)를 함유하는 범위의 경우, 한 단위는 필요에 따라 0.0001, 0.001, 0.01 또는 0.1인 것으로 간주된다. 10 미만의 한 자리 수를 함유하는 범위(예: 1 내지 5)의 경우, 한 단위는 통상 0.1인 것으로 간주된다. 이들은 특정하게 의도된 예에 불과하며, 열거된 하한치와 상한치 사이에 있는 수치들의 모든 가능한 조합이 본원 명세서에 명시적으로 기술되는 것으로 간주되어야 한다.

[0014] 무엇보다도, N-옥실 화합물 대 망간 이온의 비, 용액 중의 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 양, 및 다양한

공정 파라미터(예: 온도, 압력 등)에 대한 수치 범위가 본 명세서 내에 제공된다.

- [0015] "중합체"는 동일하거나 상이한 형태의 단량체들을 중합시켜 제조한 중합체성 화합물을 의미한다. 따라서, 일반 용어 중합체는 단 한 가지 형태의 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭하는 데 통상 사용되는 용어 단독중합체와 이후 정의되는 용어 공중합체 및 인터폴리머를 포함한다.
- [0016] "공중합체", "인터폴리머" 등의 용어는 둘 이상의 상이한 형태의 단량체들의 중합에 의해 제조된 중합체를 의미한다. 이러한 일반 용어는 공중합체의 기존 정의, 즉 두 가지 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 단량체, 및 공중합체의 보다 확장된 정의, 즉 두 가지 이상의 상이한 유형의 단량체로부터 제조된 중합체, 예를 들면, 삼원 공중합체, 사원공중합체 등을 포함한다.
- [0017] 예를 들면, "아크릴산" 또는 "아크릴레이트"와 같은 일반 용어에 붙는 접두사 "(메트)"는 아크릴산 및 메타크릴산 뿐만 아니라 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 종을 포함하도록 기본 또는 근간 용어를 확장시킨다. 따라서, 용어 "(메트)아크릴산"은 아크릴산 및 메타크릴산을 포함하고, 용어 "(메트)아크릴레이트"는 아크릴레이트 및 메타크릴레이트 종을 포함한다.
- [0018] "중합" 등은 다수의 비교적 간단한 분자들이 조합되어 쇠상 거대분자, 즉 중합체를 형성하는 화학반응을 의미한다. 상기 조합 단위는 단량체로 공지되어 있다.
- [0019] "억제제", "중합 억제제", "안정화제", "중합 안정화제" 등의 용어는 단량체가 중합되는 조건하에 비닐 단량체의 중합을 방지하거나 지연시키는 물질을 의미한다. 하나의 아크릴산 또는 이의 에스테르 분자의 또다른 아크릴산 또는 이의 에스테르 분자로의 마이클 부가반응은 아크릴산 또는 이의 에스테르 분자의 중합이 아니다.
- [0020] "용액" 등의 용어는 하나 이상의 다른 물질(용매) 중에 하나 이상의 물질(용질)의 분자 또는 이온 수준에서 균질하게 분산된 혼합물을 의미한다. 아크릴산 또는 이의 에스테르의 수용액의 맥락에서, 상기 아크릴산은 용질이고, 물은 용매이며, 상기 물은 용액 중량을 기준으로 하여 75중량%에 이르거나 이를 초과하는 양으로 존재할 수 있다. 본원 명세서에서 사용되는 바와 같이, 용액은 또한 물이 단지 미량으로, 예를 들면, 상기 용액의 중량을 기준으로 하여 0.01중량% 미만의 양으로 존재하는 수성 조성물도 포함한다.
- [0021] 본 발명이 (메트)아크릴산 및 에스테르의 맥락에서 기술되었음에도 불구하고, 이는 기타 모노에틸렌성 불포화 카복실산 및 이의 무수물, 에스테르 및 중화 및 부분 중화 염에도 적용될 수 있다. 본 발명에 의해 중합에 대해 안정화된 알파,베타(α, β)-모노불포화 카복실산 및 이의 에스테르의 예는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 이타콘산, 에타크릴산, 알파-클로로아크릴산, 알파-시아노 아크릴산, 베타-메틸-아크릴산(크로톤산), 알파-페닐 아크릴산, 베타-아크릴로일옥시 프로피온산, 안젤산, 신남산, p-클로로 신남산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 푸마르산, 말레산 무수물, 이타콘산 무수물, 말레산, 푸마르산 및 이타콘산의 하프 에스테르 또는 하프 아마이드, 크로톤산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 탄소수 1 내지 18의 알킬 그룹을 함유하는 이들의 N 및 N,N 디알킬 유도체, 탄소수 1 내지 18의 알킬 그룹을 함유하는 알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트(예: 메틸, 에틸, 프로필 아크릴레이트 및 메타크릴레이트) 등을 포함한다.
- [0022] 본 발명의 실행시 사용되는 자유 라디칼 중합 억제제 부류는 니트록실 2로도 공지된 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 또는 NR 1, 또는 4-옥시피페리돌, 또는 타놀, 또는 템폴, 또는 tmpn, 또는 아마도 가장 흔하게는 4-하이드록시-TEMPO, 또는 h-TEMPO 또는 심지어 보다 간단하게는 4-HT를 기본으로 한다. 이들 TEMPO 화합물은 또한 N-옥실 또는 보다 간단하게는 옥실 화합물 또는 안정화제, 또는 HART(장애된 아민 라디칼 트랩), 또는 HALS(장애된 아민 광 안정화제)로서 공지되어 있다. TEMPO 부류 구성원은 상기 환의 4 위치에 배치된 다양한 그룹에 의해 차별화된다. 상기 부류의 가장 흔하게 공지된 구성원은 4-하이드록시 TEMPO(4-HT), 즉 하이드록실 그룹이 상기 환의 4 위치에 위치하는 본 발명에서 사용하기에 바람직한 N-옥실이다(화학식 I 참조):

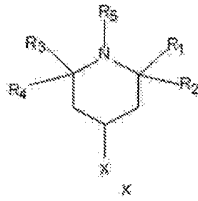
[0023] 화학식 I



[0024]

[0025] 유도체, 특히 에테르, 에스테르 및 우레탄 유도체가 제조될 수 있는 TEMPO 화합물은 화학식 II의 화합물이다:

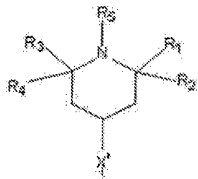
[0026] 화학식 II



[0027]

[0028] 본 발명의 실시예 중합 억제제의 성분으로서 사용될 수 있는 TEMPO 화합물의 에테르, 에스테르 및 우레탄 유도체는 화학식 III을 갖는다:

[0029] 화학식 III



[0030]

[0031] 위의 화학식 II에서,

[0032] X는 또다른 화합물, 예를 들면, 알콜, 카복실산, 알킬 설페이트, 이소시아네이트 등과 반응하여 화학식 III의 에테르, 에스테르 또는 우레탄 그룹(또는 상응하는 황, 인 또는 아민 유도체)을 형성할 수 있는 임의의 그룹이고, 바람직하게는 X는 하이드록시, 아민, 머캅탄, 포스포노(H_2P-), 포스포닐($H_2P(O)-$) 또는 실릴(H_3Si-) 그룹이고, 보다 바람직하게는 X는 하이드록실이고,

[0033] 위의 화학식 III에서,

[0034] X'는 적어도 2가 원자, 바람직하게는 산소, 황, 질소, 인 또는 규소 원자, 보다 바람직하게는 산소 또는 황 원자, 가장 바람직하게는 산소 원자이고,

[0035] 위의 화학식 II 및 III의 경우,

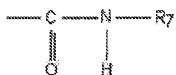
[0036] R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_{1-12} 하이드로카빌 그룹이거나,

[0037] R_1 내지 R_4 그룹 중의 어느 하나가 나머지 R_1 내지 R_4 그룹 중의 하나 이상과 결합하여 하나 이상의 하이드로카빌 환, 바람직하게는 탄소수 5 이상의 하이드로카빌 환을 형성하고,

[0038] R_5 는 옥실($O\cdot$) 라디칼이고,

[0039] R_6 은 수소 또는 C_{1-12} 하이드로카빌 또는 카복실 그룹이거나 하기 화학식 IV의 우레탄 그룹이고,

[0040] 화학식 IV



[0041]

[0042] 단 R_1 내지 R_4 그룹이 메틸인 경우, R_6 은 수소가 아니며,

[0043] R_7 은 C_{2-30} 하이드로카빌 그룹이다.

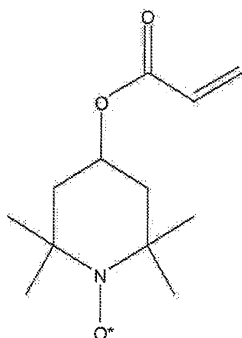
[0044] 본원에서 사용되는 "에테르, 에스테르 및 우레탄 유도체"는 X'가 2가 산소 라디칼인 화학식 III의 화합물이다. R_1 내지 R_7 의 하이드로카빌 그룹은 알킬, 아릴, 아르알킬, 사이클로알킬, 알케닐 등을 포함하지만, 이로 제한되는 않는다. 바람직하게는, R_1 내지 R_4 는 각각 독립적으로 C_{1-4} 알킬 그룹이고, 보다 바람직하게는, R_1 내지 R_4

는 각각 독립적으로 메틸 그룹이다. 바람직하게는, R_6 은 C_{1-12} 알킬 또는 C_{1-12} 알킬 카복실 또는 아릴 카복실 그룹, 또는 우레탄 그룹이고, 보다 바람직하게는 C_{1-8} 알킬 그룹 또는 벤조산 그룹, 또는 우레탄 그룹이다. 바람직하게는, R_7 은 C_{5-30} 알킬 그룹이고, 보다 바람직하게는 C_{5-20} 알킬 그룹이다. 4-하이드록시-TEMPO의 대표적인 에테르 및 우레탄 유도체는 메틸 에테르 TEMPO, 부틸 에테르 TEMPO, 헥실 에테르 TEMPO, 알릴 에테르 TEMPO 및 스테아릴 우레탄 TEMPO를 포함한다.

[0045] 본 발명에서 실시되는 바와 같이, 4-HT 및 $Mn(II)$ 은 아크릴산을 함유하는 스트림에 첨가한다. 증류 시스템의 조건하에, 상기 4-HT를 4-HT 아크릴레이트 에스테르(하기 화학식 V, 즉, 4-HT의 알콜 관능기로부터 아크릴산의 카복실산 관능기를 사용하여 형성된 에스테르) 또는 마이클 부가물 베타(4-옥시 TEMPO) 프로피온산(하기 화학식 VI, 즉 4-HT의 알콜 관능기가 아크릴산의 이중결합을 통해 첨가되는 경우 형성되는 마이클 부가물)을 형성하는 아크릴산과 반응한다. 이들은 형성되는 2개의 주요 생성물이며, 각각의 경우, 상기 유도체는 존재하는 활성 니트록실 라디칼을 여전히 갖는다. 이는 이들이 여전히 강력한 억제제임을 의미한다.

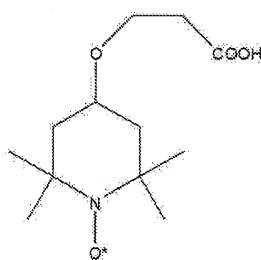
[0046] 또한, 4-HT는, 4-HT 아세테이트 에스테르(하기 화학식 VII)를 형성하는 아세트산과, 및 상응하는 에스테르(하기 화학식 VIII) 및 마이클 부가물(하기 화학식 IX)을 형성하는 아크릴산 이량체와, (혼합물에 존재하는 이들 중의 보다 낮은 농도로 인해) 보다 감소된 정도로 반응할 수 있다. 따라서, 모든 실제적인 목적을 위해, 아크릴산 증류에서 진정한 억제제 시스템은 $Mn(II)$ 이온과 연관된 4-HT 유도체이다. 상기 증류 스트림의 기체 크로마토그래피(GC) 및 고압 액체 크로마토그래피(HPLC) 분석이 4-HT의 존재를 나타내지 않을 수 있지만, 이들 및 기타 잠재적 유도체가 발견될 수 있다. 이는 상기 억제제 팩키지(즉, 망간 이온과 연관된 활성 니트록실 유도체)가 동일계에서 상기 공정으로의 4-HT 및 망간 이온의 직접 첨가에 의해 형성될 수 있거나, 아크릴산과의 외부 반응에 이어 망간 이온과 함께 상기 공정에 첨가됨으로써 미리 형성될 수 있음을 의미한다.

[0047] 화학식 V



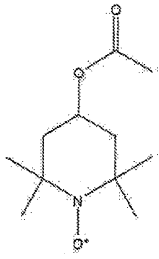
[0048]

[0049] 화학식 VI



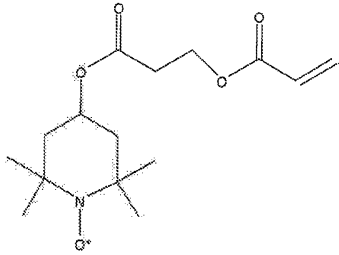
[0050]

[0051] 화학식 VII



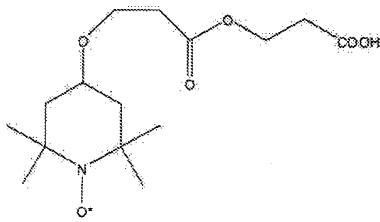
[0052]

[0053] 화학식 VIII



[0054]

[0055] 화학식 IX



[0056]

[0057] 본 발명의 실시에서 사용되는 망간 이온은 바람직하게는 +2가이며, 전형적으로, 망간염, 예를 들면, 망간 디알킬디티오카바메이트(상기 알킬 그룹은 메틸, 에틸, 프로필 및 부틸로부터 선택되며, 서로 동일하거나 상이할 수 있다), 망간 디페닐디티오카바메이트, 망간 포르베이트, 망간 아세테이트, 망간 옥타네이트, 망간 나프테네이트, 망간 에틸렌디아민테트라아세테이트 등으로부터 유도된다. 이들 중의 하나 이상의 종류가 사용될 수 있다.

[0058] N-옥실 화합물 대 망간 이온의 중량비는, (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르 및 물의 수용액을 기준으로 하여, 50:1 내지 100:1 미만, 바람직하게는 75:1 미만, 보다 바람직하게는 60:1 미만이다. 이들 비에서 최소 50ppm의 4-HT의 최소치를 사용하여, 초안정화 효과가 (메트)아크릴산의 수용액에 부여된다. 즉, 대부분(예를 들면, > 50%)의 (메트)아크릴산이 마이클 부가반응을 통해 이량화될 것이며, 이후 비닐 중합이 일어날 수 있다. 액상 아크릴산이 승온(예를 들면, 72시간 동안 113℃)에서 유지되는 경우, 대부분의 아크릴산은 이량체로 전환하고, 매우 소량(예를 들면, < 10%)의 유리 아크릴산이 남는다. N-옥실 화합물 뿐만 아니라 망간 이온 단독도 이러한 결과를 가져오지 않으며, 보다 다량의 망간 이온을 사용하면, 예를 들면, 당분야에 교시된 1:1의 N-옥실 화합물 대 망간 이온 비를 사용하면 최종적으로 소각될 폐기물 스트림의 금속 함량이 추가된다. 상기 소각은 환경적으로, 그리고 통상 비용이 드는 방식의 폐기를 요구하는 금속 함량을 갖는 회분을 생성한다.

[0059] 상기 억제제의 성분, 즉 N-옥실 화합물 및 망간 이온 전구체(예: 염)는 미리 혼합되거나 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 수용액에 독립적으로 첨가될 수 있다. 상기 억제제(N-옥실 화합물 + 망간 이온 전구체)는 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 수용액을 만들기 위해 사용되는 물에 또는 상기 용액 자체에 50ppm 이상, 바람직하게는 100ppm 이상, 보다 바람직하게는 200ppm 이상의 양으로 첨가된다. (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 기상 제조방법의 맥락에서, 상기 억제제는 통상 상기 공정의 급냉 스테이지에서 첨가된다. 상기 억제제가 예비 혼합되는 경우, 이는 기상 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르가 급냉되는 상기 탑의 상부에 상기 액체가 유입되기 전 또는 유입되는 시점에 상기 냉각 공정 액체에 첨가되는 것이 전형적이다. 이들 공정 액체의 온도는 전형적으로 15 내지 30℃이다. 상기 억제제의 성분들을 서로 독립적으로 상기 공정에 첨가하는 경우, 이들을 전형적으로 상기 급냉 액체에 첨가한 다음, 상기 액체를 급냉탑에 유입시키고, 추가량의 성분들을 상기 급

냉탑의 상이한 부분에 첨가하여 상기 정제 공정 전체에 걸쳐서 성분들의 상승 상호작용을 보장할 수 있다.

[0060] 억제제 용액은 4-하이드록시-TEMPO의 시판 중인 10% 수용액에 망간 아세테이트 고형분 또는 용액을 첨가함으로써 용이하게 제조한다. 바람직한 양태에서, 상기 용액은 상기 흡수(급냉)탑의 펌프 주변 루프에 직접 공급되거나 환류에 의해, 즉 상기 탑 트레이로 복귀하는 응축된 오버헤드 증기의 일부에 의해 증류탑에 공급된다. 상기 억제제 용액은 또한 탑 응축기, 예를 들면, 급냉 응축기 및/또는 간단한 플래시(flasher), 즉 1-스테이지 증류 유니트에 첨가될 수 있다.

[0061] 본 발명의 한 양태에서, N-옥실 화합물 및 망간 이온의 억제제는 유기 매체 중에서 가용성인 억제제와 배합하여 사용된다. 상기 N-옥실 화합물, 특히 4-하이드록시 TEMPO, 및 망간염은 둘 다 매우 수용성이고, 그대로 추출탑 및/또는 증류탑 내부의 유기 상 내로 단지 부분적으로 분배한다. 차례로, 이는 유기 상으로 함유된 임의의 (메트)아크릴산 또는 이의 에스테르의 비닐 중합에 대한 부분적 안정화만을 제공한다. 유기 상에서의 비닐 중합으로부터 보호하기 위해, 상기 억제제는 이러한 기능을 제공하는 하나 이상의 추가 성분, 예를 들면, 페노티아진을 포함할 수 있다. 이러한 추가 성분 또는 이들 성분들의 혼합물이 존재하는 경우, 이들은 통상 50ppm, 바람직하게는 100ppm, 보다 바람직하게는 200ppm의 양으로 존재한다.

[0062] 4-하이드록시-TEMPO 자체는 억제제로서 화학양론적으로 소모되며, 억제제로서 작용하는 산소의 존재를 필요로 하지 않는다. Mn(II) 및 산소의 존재는 라디칼을 포획하는 4-하이드록시-TEMPO가 재생되게 하며, 이로써 이는 촉매적 억제제가 된다. 상기 산소는 공기 주입에 의해 리보일러 또는 탑저 내로 상기 탑에 제공된다. 상기 Mn(II)은 두 가지 목적으로 작용한다. 한 가지 목적은 라디칼을 포획하는 4-하이드록시-TEMPO를 재생하기 위한 산화 촉매로서 작용하는 것이다. 또다른 목적은 Mn(III)으로 산화하는 경우, 이는 카보 양이온을 형성하는 탄소 중심 라디칼 및 Mn(II)으로부터 1전자 전이를 통해 억제제로서 작용하여 중합을 방지할 수 있다는 것이다.

[0063] 적절한 수준 및 비에서, Mn(II)와 관련하여 4-HT는 113°C에서 아크릴산의 초안정화를 제공할 수 있다. 이러한 상승작용의 억제제 혼합물의 아크릴산 증류를 위해 바람직한 억제제 비는 100/1(4-HT/Mn(II))이고, 보다 바람직한 비는 50/1이다. 증류탑에서, 각각의 트레이 상의 억제제 농도는 적어도 50ppm 4-HT/1ppm Mn(II)이어야 하며, 보다 바람직한 농도는 적어도 100ppm 4-HT/2ppm Mn(II)이고, 보다 더 바람직한 농도는 적어도 200ppm 4-HT/4ppm Mn(II)이다. 보다 낮은 농도에서, 상기 트레이 상의 억제제 분포는 문제가 있을 수 있으며, 상업적 규모의 장치에서 불량한 분포로 인해 오염을 유도할 수 있다. 상기 억제제 혼합물에서 보다 높은 비의 Mn(II)은 억제 작용을 제공하기는 하지만 폐기 문제를 일으킬 것이다. 환언하면, 1/1 비의 [4-HT/Mn(II)] 및 50ppm 4-HT의 최소치에서, 공정 고비점 물질(process heavy ends)을 폐기하는 데 사용되는 소각로에서 생성되는 회분의 양은 환경적인 문제를 제공할 것이다. 이는 50/1 비에서 문제가 되지 않는다.

[0064] 아크릴산 정제에서 4-HT의 한 가지 놀라운 이점은 최종 컬럼 기저부 및/또는 리보일러에서, 그리고 보다 더 효율적으로는 이량체 분해기에서 말레산의 분해를 촉매하는 능력이다. 상기 4-HT는 말레산을 탈카복실화를 통해 분해하여 아크릴산을 수득하기 위한 촉매로서 작용한다. 고온(전형적으로 150°C 초과)의 이량체 분해기가 상기 반응에 바람직하지만, 상기 반응은 120°C 정도로 낮은 온도에서도 잘 수행된다. 4-HT의 특징은 TEMPO 아크릴산이 아닌 기타 억제제, 예를 들면, PTZ 또는 HQ로는 관찰되지 않는다. 이는 4-HT가 상기 정제 시스템에서 오염을 방지할 뿐만 아니라 상기 정제 시스템에서 반응기 부산물을 생성물로 전환시켜 수율을 최대화시킴을 의미한다. 최종 컬럼 리보일러 또는 이량체 분해기에서 4-HT의 전형적인 농도는 500ppm 이상, 바람직하게는 1,000ppm 이상, 보다 바람직하게는 2,000ppm 이상이다. 4-HT가 고비점물이므로, 이는 이량체 분해기가 장착될 수 있는 최종탑의 리보일러에서 농축되는 경향이 있다. 4-HT의 존재하에 이량체 분해용으로 전형적인 온도는 150°C 이상, 바람직하게는 170°C 이상, 보다 바람직하게는 200°C 이상이다.

[0065] 하기 실시예는 추가로 본 발명을 설명한다. 별도의 언급이 없는 한, 모든 부 및 %는 중량 기준이다.

[0066] 특정 양태

[0067] 실험 과정

[0068] 표준 도입시간 측정:

[0069] 10ml의 정제된 아크릴산 샘플(공지된 양의 억제제 함유)을 DOT(운수부) 튜브 속에 넣는다. DOT 튜브는 1/4 in 스와겔록(SwagelokTM) 나일론 캡이 장착된 6in 길이, 1/4 in 직경의 유리 튜브 넥이 구비된 10ml 유리 앰플이다. 상기 캡은 두께가 약 1in인 6in 직경의 환형 플라스틱 블록에서 12개의 3/8in 구멍을 통해 연장되는 튜브를 지지하는 데 사용된다. 상기 블록은 오버헤드 교반기에 오프셋 중심 지지체에 의해 부착된다. 이어서, 상기 튜

브의 벌브(bulb) 부분을 72시간 동안 113℃로 유지되는 항온 실리콘 오일욕에 침지시키면서 (오버헤드 교반기를 통해) 약 50rpm으로 회전시킨다. 상기 튜브는 상기 시간 동안 중합체 형성 직후(즉, 흐름도, 고체의 존재 또는 점도 증가)에 대해 육안으로 모니터되었다. 중합체 형성의 제1 징후가 있을 때까지의 시간의 길이를 유도 시간 (또는 개시 시간)으로 정의한다. 각각의 수행은 6개의 복제 DOT 튜브로 이루어지고, 상기 유도 시간은 이들 6개의 복제물의 평균이다.

[0070] 피셔 및 포터 압력 튜브 시험:

[0071] 2개의 유리 피셔 및 포터 압력 튜브(80mL 용적)에 50mL의 하기 수용액을 충전하였다:

[0072] a) 10% 아세트산/5% 아크릴산/1000ppm HQ/10ppm Mn(II)/잔여량의 물

[0073] b) 10% 아세트산/5% 아크릴산/500ppm 4-HT/10ppm Mn(II)/잔여량의 물.

[0074] 상기 압력 튜브는 압력 게이지가 구비된 압력 헤드로 밀봉된다. 상기 헤드를 고정시킨 후, 상기 튜브를 자생 압력 25psig를 사용하여 4시간 동안 149℃에서 항온 오일 욕 속에 침지시킨다(튜브의 액체 높이만이 잠기게 한다). 상기 튜브는 중합체의 존재하에 상기 시간 동안 육안으로 모니터하였다.

[0075] 용융 결정화를 통한 아크릴산의 정제:

[0076] 3L의 알드리히 빙 아크릴산(200ppm MeHQ, 하이드로퀴논의 모노메틸 에테르로 억제됨)을 플라스틱 비이커 속에 넣은 다음, 냉장고에서 6℃에서 밤새 동결시킨다. 다음날, 상기 동결된 아크릴산을 상기 냉장고로부터 제거하고, 상기 물질 용적의 약 ¼을 함유하는 중심 코어를 절단하고 상기 비이커로부터 제거하였다. 비이커에 남겨진 내용물을 20℃ 수욕 중에 가온하여 상기 동결 물질을 용융시켰다. 상기 내용물을 용융시킨 후, 이를 소용돌이치게 하여 잔여 억제제를 균일하게 혼합한 다음, 제2 결정화를 위해 다시 냉장고에 넣는다. 이를 반복하여 총 3회 결정화시켜, 약 1kg의 정제된 아크릴산을 수득하며, 이는 약 50ppm의 MeHQ 억제제를 함유한다. 상기 물질은 유도 시간 연구의 일부를 위해 사용된다.

[0077] 회전식 증발기를 통한 아크릴산의 정제:

[0078] 1L의 환저 플라스크에 약 400mL의 알드리히 빙 아크릴산(200ppm의 MeHQ로 억제됨)을 충전한다. 상기 플라스크를 50℃ 빙욕이 구비된 회전식 증발기에 부착시키고, 진공을 철회한다(약 20mmHg의 절대압). 약 250mL의 증류된 아크릴산을 빙수 냉각된 저장소에 수집한다. 이를 용융시킨 다음, 다시 회전식 증발시켜, 1ppm 미만의 MeHQ를 함유하는 물질을 생성시키고, 나머지의 유도 시간 연구를 위해 사용한다.

[0079] 사용된 화학물질:

[0080] 모두 알드리히 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co.)으로부터 입수한 하기 물질들을 이들 실시예에서 사용하였다.

[0081] 아크릴산 (99%)

[0082] 구리 (II) 아세테이트(97%)

[0083] 하이드로퀴논(HQ)(99%)

[0084] 망간(II) 아세테이트(4수화물)

[0085] 페노티아진(PTZ)(>98%)

[0086] 4-하이드록시 TEMPO (4-HT)(고체)

[0087] 결과 및 논의

[0088] 표준 유도 시간 시험 결과:

[0089] 4-HT를 시험하여 아크릴산에 대한 중합 억제제로서의 이의 효율을 측정한다. 4-HT와 기타 억제제와의 잠재적으로 불리한 억제 상호작용도 평가한다. 표준 실험실 유도 시간 시험으로부터의 결과는 표 I에 제시한다. 모든 시험은 113℃에서 수행되며, 최대 리보일러 벽 온도는 용매 제거탑에서 예측된다. 또한, 모든 시험은 공기 헤드스페이스하에 수행된다.

표 1

억제제 유도 시간

4-HT (ppm)	HQ (ppm)	PTZ (ppm)	MeHQ (ppm)	Mn (II) ^d (ppm)	Cu (II) ^e (ppm)	온도 (°C)	유도 시간 (hrs)
50	0	0	0	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	0	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	50	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	0	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	1	113	30
50	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
50	100	100	50	1	0	113	>72 ^a
100	0	0	50	0	0	113	54
0	100	0	50	0	0	113	1.5
0	0	100	50	0	0	113	30-46 ^b
100	0	100	50	0	0	113	51
100	100	0	50	0	0	113	55-70 ^c
100	0	0	50	10	0	113	>72 ^a
100	100	1000	50	0	0	113	55-70 ^c
0	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
3000	3000	0	50	0	0	113	>72 ^a
0	0	0	0	1	0	113	4.5

[0090]

[0091] a) 초 안정화, > 90%의 아크릴산이 마이클 부가반응을 겪는다.

[0092] b) 모든 샘플은 30 내지 46시간 동안 밤새 중합된다.

[0093] c) 모든 샘플은 55 내지 70시간 동안 밤새 중합된다.

[0094] d) 용액 중의 Mn(II) 이온 농도(이는 망간 아세테이트로서 첨가됨)

[0095] e) 용액 중의 Cu(II) 이온 농도(이는 제2 구리 아세테이트로서 첨가됨)

[0096] 유도 시간은 억제제 효율과 직접 관련된다(즉, 유도 시간이 더 길수록 더 우수한 억제제가 관찰된다). 표 I에 서의 데이터는 단위 파운드를 기준으로 하여 4-HT가 HQ에 비해 현저하게 우수함을 명백하게 보여준다. 사실상, HQ에 비해 적어도 10배 더 우수하다. 또한, 4-HT는 PTZ(통상적으로 사용되는 아크릴산 공정 억제제)에 비해 더 우수한 것으로 보인다. 놀랍게도, 산소의 존재하에 4-HT와 Mn(II) 사이의 상승 효과가 나타난다. 상기 효과는 공개 문헌에 보고되어 있지 않다. 산소의 존재하에 50ppm의 4-HT와 1ppm의 Mn(II)으로 이루어진 억제제 팩키지는 초 안정화를 제공한다. 즉, 상기 아크릴산은 상기 아크릴산의 대부분이 비닐 중합이 일어나기 전에 이량체 화되도록 하기에 충분한 억제제를 함유한다. 환언하면, 상기 유도 시간은 상기 아크릴산의 90%를 넘는 양이 마이클 부가반응을 겪을 수 있는 시간의 양을 초과한다(이는 113°C에서 72시간 후 매우 소량의 유리 아크릴산이 여전히 존재함을 의미한다). 그러나, 상기 아크릴산 이량체는 또한 중합하여, 가열이 연장된 기간 동안 지속되는 경우 투명한 유리상 고체를 제공한다.

[0097] 4-HT와 Mn(II) 사이의 상승 효과는 HQ(또는 MeHQ)와 Mn(II)에 대해 보고된 상승 효과와 유사하다. 이전 연구는 100ppm의 HQ와 1ppm의 Mn(II)이 또한 아크릴산에 대한 초 안정화를 제공함을 보여준다. 그러나, 본 발명의 억제제는 1ppm의 Mn(II) 농도에서 HQ에 비해 1/2 정도의 4-HT를 사용하여 초 안정화를 달성한다. 이는 50ppm의 4-HT와 1ppm의 Mn(II) 억제제 팩키지가 효율의 손실 없이 시판 HQ/Mn 팩키지 대신 사용될 수 있음을 의미한다.

[0098] 표 1에서의 데이터는 또한 부정적인 상호작용이 부재함을 나타낸다. 즉, 4-HT와 바람직한 공정 공억제제(PTZ) 사이의 억제제 능력의 손실이 없고, 그대로 이들은 필요에 따라 혼합될 수 있다. 이는 보다 낮은 용해도의 HQ(14부의 물 중의 HQ 1부)에 비해 물 속에서의 4-HT의 용해도 증가(물 1부 중의 4-HT 1부)로 인해 상 형성이 발생할 수 있는 탭 영역에서의 개선을 일으킬 수 있다.

[0099] 피셔 및 포터 압력 튜브 시험 결과:

[0100] 피셔 및 포터 압력 튜브 시험은 스팀 발생기에서 예측되는 조건의 자극이다. 149℃에서 4시간 후, 합성 반응수 (85% 물/ 10% 아세트산/ 5% 아크릴산)는 4-HT/Mn(II) 또는 HQ/Mn(II) 억제된 용액에 대해 비닐 중합의 징후를 나타내지 않는다. 이는, 상기 억제제 패키지가 둘 다 시판 스팀 발생기 체류 시간에 비해 훨씬 더 오랜 시간 동안 비닐 중합을 보호함을 의미한다. 두 경우 모두, 사용된 억제제 농도(1000ppm HQ/10ppm Mn⁺² 및 500ppm 4-HT/10ppm의 Mn⁺²)는 100ppm HQ/1ppm Mn(II) 억제제 패키지가 50ppm 4-HT/1ppm Mn(II) 억제제 패키지로 대체되는 경우 (단위 질량 수지를 기준으로 하여) 예측되는 농도이다. 이러한 시험은 스팀 생성기 잔사를 자극하고, 상기 억제제가 이러한 스팀 중에서 농축될 것이라는 사실을 반영한다.

[0101] 말레산의 탈카복실화

[0102] 말레산의 아크릴산으로의 탈카복실화를 촉매하는 4-HT의 능력을 나타내기 위해, 프로피온산 중의 말레산의 1% 용액을 135℃에서 4시간 동안 가열하였다. 4-HT 단독으로 또는 Mn(II) 또는 Cu(II)와 배합한 4-HT(샘플 1 내지 3)는 4-HT의 부재하(샘플 4)의 말레산에 비해 말레산의 양을 성공적으로 감소시켰다.

표 2

말레산의 아크릴산으로의 탈카복실화를 촉매하기 위한 4-HT의 효과

샘플	4-HT (ppm)	Mn(II) (ppm)	Cu(II) (ppm)	시간 = 0시간 에서의 MA%	시간 = 4시간 에서의 MA%
1	2000	0	0	1.008	0.797
2	2000	0	700	0.962	0.677
3	2000	40	0	1.005	0.87
4 (비교)	0	0	0	0.986	0.985

[0103]

[0104] 본 발명이 상당히 상세하게 기술되었으나, 이러한 세부사항은 설명을 목적으로 하며, 특허청구범위에 기술된 발명의 범위를 한정하는 것으로 간주되지 않는다. 상기 확인된 모든 미국 특허 및 공개특허공보는 본원에 참조로 인용된다.