



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0169046
(43) 공개일자 2024년12월02일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/20 (2006.01) C07C 11/167 (2006.01)
C07C 11/18 (2006.01) C07C 13/15 (2006.01)
C07C 15/44 (2006.01) C07C 15/46 (2006.01)
C07C 253/32 (2006.01) C07C 51/50 (2006.01)
C07C 57/04 (2006.01) C07C 67/62 (2006.01)
C07C 69/15 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 7/20 (2013.01)
C07C 11/167 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7035743
- (22) 출원일자(국제) 2023년03월28일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년10월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2023/065018
- (87) 국제공개번호 WO 2023/192843
국제공개일자 2023년10월05일
- (30) 우선권주장
63/326,373 2022년04월01일 미국(US)

- (71) 출원인
에코랩 유에스에이 인코퍼레이티드
미국 미네소타 세인트 폴 에코랩 플레이스 1 (우:
55102)
- (72) 발명자
마세레, 조나단
미국 77407 텍사스 리치몬드 존스톤 페이즐리 코
트 11527
시, 전성
미국 77494 텍사스 케이티 브린 브랜치 레인
26719
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹

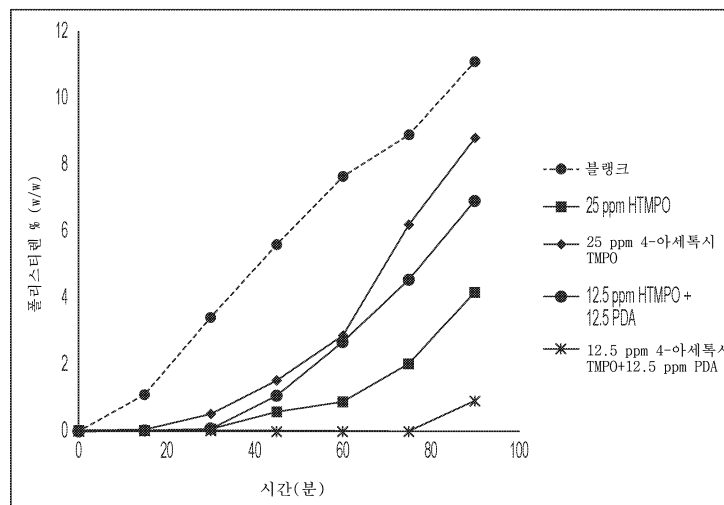
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 비닐계 단량체 스트림의 고심도 가공을 위한 방오제 조성물

(57) 요약

반응성 비닐계 단량체가 함유된 탄화수소 스트림의 가공 동안 바람직하지 않은 중합을 완화시키기 위한 억제제 조성물이 제공된다. 중합 억제제 조성물은 적어도 안정한 나이트록사이드 라디칼을 갖는 제1 억제제 화합물 및 페닐렌다이아민을 포함하는 제2 억제제를 포함한다. 본 발명의 조성물을 사용하여 단량체의 중합을 억제하는 방법이 또한 제공된다. 단량체의 중합을 억제하는 방법은 본 발명의 조성물을 단량체에 첨가하는 단계를 포함한다. 일부 경우에, 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 이러한 에틸렌계 불포화 단량체에는 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 아이소프렌, (메트)아크릴산, 및 이들의 조합이 포함되지만 이로 한정되지 않는다. 본 발명의 중합 억제제 및 조성물을 제조하는 방법이 또한 제공된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 11/18 (2013.01)
C07C 13/15 (2013.01)
C07C 15/44 (2013.01)
C07C 15/46 (2013.01)
C07C 253/32 (2013.01)
C07C 51/50 (2013.01)
C07C 57/04 (2013.01)
C07C 67/62 (2013.01)
C07C 69/15 (2013.01)

(72) 발명자

캄포스, 페드로, 카르발류

포르투갈 4925-576 비아나 도 카스텔로 페르 1701
에스트라다 다 코스타

덕슨, 데이비드

미국 70809 로스앤젤레스 바톤 루즈 브라이어우드
플레이스 8818

멜란슨, 그레고리, 아펠, 주니어

미국 70810 로스앤젤레스 바톤 루즈 그랜드 웨이
애비뉴 3326

콜로라도, 라몬, 주니어

미국 77477 텍사스 스탠포드 파라 레인 1000 넘버
522

명세서

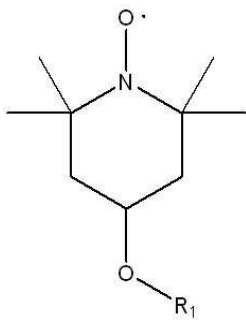
청구범위

청구항 1

단량체 중합을 억제하기 위한 조성물로서,
안정한 나이트록사이드 라디칼을 포함하는 제1 억제제 화합물; 및
페닐렌디아민을 포함하는 제2 억제제 화합물을 포함하는, 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 제1 억제제 화합물은 화학식 I을 갖는, 조성물:



[화학식 I]

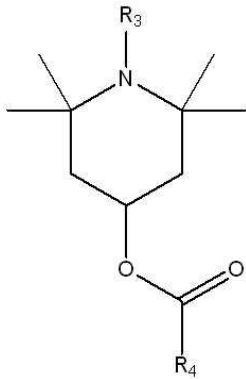
(상기 식에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 제1 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올; 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-운데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-트라이데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-테트라데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥사데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-아이코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헤니코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(페녹시)2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(벤질옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 2,2,6,6-테트라메틸-4-(나프탈렌-2-일옥시)피페리딘-1-옥시; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 제1 억제제는 화학식 III의 화합물인, 조성물:



[화학식 III]

(상기 식에서, R₃은 -O· 또는 -OH이고; R₄는 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

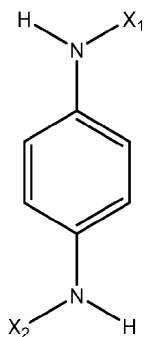
청구항 5

제4항에 있어서, 상기 제1 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 프로파노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 부티레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 펜타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헵타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 노나노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 운데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 도데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 팔미토에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 베헤노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 4-tert-부틸벤조에이트; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

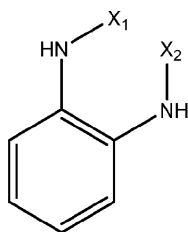
청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 억제제 화합물은 화학식 IV 또는 화학식 V의 페닐렌다이아민인, 조성물:

[화학식 IV] [화학식 V]



para-페닐렌다이아민
(IV)



ortho-페닐렌다이아민
(V)

(상기 식에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬

또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 억제제는 1,2-페닐렌디아민, 1,4-페닐렌디아민, N,N'-다이-메틸-p-페닐렌디아민, N,N'-다이-sec-부틸-1,4-페닐렌디아민, N,N'-다이-1,4-다이메틸페닐-1,4-페닐렌디아민, N,N'-다이-아세틸-1,4-페닐렌디아민, N-tert-부틸-N'-페닐-1,4-페닐렌디아민, N,N'-다이-페닐-1,4-페닐렌디아민, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 80 중량%의 농도로 상기 조성물에 존재하는, 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 50 중량%의 농도로 상기 조성물에 존재하는, 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 억제제 화합물 대 상기 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 100:1 내지 약 1:100인, 조성물.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 유기 용매를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 아이소프렌, 사이클로펜타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 포함하는, 조성물.

청구항 13

단량체의 중합을 억제하는 방법으로서,

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 조성물을 상기 단량체에 첨가하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 단량체는 용액 내에서 제공되는, 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 용액은 산, 유기 용매, 및 물로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 추가로 포함하는, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체인, 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 상기 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm이 되도록 상기 단량체에 첨가되는, 방법.

청구항 18

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 상기 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지

약 10,000 ppm이 되도록 상기 단량체에 첨가되는, 방법.

청구항 19

제13항 내지 제18항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단량체는 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 다이비닐 벤젠, 아이소프렌, 사이클로펜타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 중합 억제제의 블렌드를 포함하는 조성물 및 이를 사용하는 방법에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 발명은 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 억제하는 데 유용한, 안전한 나이트록사이드 라디칼 및 페닐렌다이아민을 갖는 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

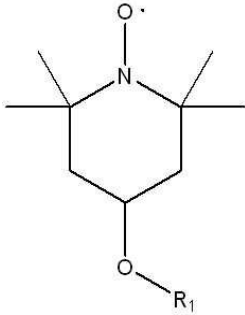
[0002] 에틸렌계 불포화 단량체의 제조는 전형적으로 3단계: 반응, 조 생성물 회수, 및 분별 증류를 통한 생성물 정제를 포함한다. 승온에서 수행되는 증류 작업은 회수 및 정제 단계에 종종 관여한다. 스티렌, 부타디엔, 아이소프렌, 다이비닐 벤젠, 사이클로펜타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 비닐 아세테이트, 아크릴레이트, 및 메타크릴레이트 단량체와 같은 에틸렌계 불포화 단량체는 다양한 화학 산업 공정에 의해 제조된 조 공정 스트림 또는 정련된 생성물에 존재한다. 그러나, 상기 단량체는, 특히 승온에서, 산소의 존재 하에서 또는 금속 산화물 표면과 접촉 시 반응성이 높다. 따라서, 이들 단량체 유형은 라디칼 중합을 통해 바람직하지 않게 중합되기 매우 쉽다. 이러한 문제는, 특히 승온에서 그리고 유기 퍼옥사이드와 같은 중합 개시제의 존재 하에서 극심하다. 생성되는 중합체는 문제가 될 수 있으며 장비 "파울링(fouling)" 및 생성물 오염 및 소모를 초래할 수 있다. 생성되는 중합체가 가공 단계 동안 용액으로부터 침전되어 장비 표면에 침착되면 생성 효율이 감소한다. 공정 장비의 파울링의 결과로서, 장비를 기계적으로 세정하고/하거나 원하지 않는 중합체를 제거하기 위해 작업을 중단해야 한다. 작동 중단은 작업자들에게 상당한 재정적 손실을 초래한다. 중합체는 또한 가용성 생성물 오염물로서 용액 중에 남아 있을 수 있다. 오염으로 인해 최종 생성물 조성물 스트림 또는 저장된 생성물로부터 오염물 중합체를 제거하기 위한 추가 가공 단계가 필요할 수 있다. 전술한 모든 문제로 인해, 파울링을 완화하여 재정적으로 비용이 많이 드는 작동 섯다운을 없애기 위해 온라인 화학 세정 절차를 개발하고 사용하는 것이 필수적으로 되었다.

[0003] 이들 단량체의 조기 중합은 일반적으로 단량체의 조기 중합을 없애거나 상당히 감소시킬 수 있는 중합 억제제를 투입함으로써 완화된다. 통상적인 중합 억제제는 탄소-중심 라디칼을 효과적으로 제거할 수 있는 안전한 자유 라디칼을 포함한다. 이제 작업자들은 고심도(high-severity) 작동 조건을 요구하는 공급 원료를 사용하고 있기 때문에, 통상적인 억제제를 사용하는 것을 비효율적인 것으로 입증되고 있다. 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(HTEMPO) 및 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(OTEMPO)과 같은 통상적인 중합 억제제는 일반적으로 고온 가공 환경에서 분해되어 중합 억제제로서의 효능을 상실한다. 그 결과, 열안정성이 높아서 상승된 공정 온도에서 억제 기능이 상실되지 않는 새로운 중합 억제제 조성물의 개발이 절실히 요구되고 있다.

발명의 내용

[0004] 단량체 중합을 억제하기 위한 조성물이 제공된다. 본 조성물은 안전한 나이트록사이드 라디칼을 포함하는 제1 억제제 화합물; 및 페닐렌다이아민을 포함하는 제2 억제제 화합물을 포함한다.

[0005] 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 화학식 I을 갖는다:



[0006]

[0007] [화학식 I]

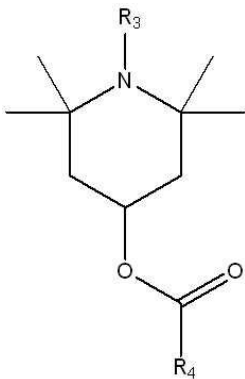
[0008] (상기 식에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0009]

일부 양태에서, 제1 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올; 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-운데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-트라이데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-테트라데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥사데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-아이코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헤니코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(페녹시)2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(벤질옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 2,2,6,6-테트라메틸-4-(나프탈렌-2-일옥시)피페리딘-1-옥시; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0010]

일부 양태에서, 제1 억제제는 화학식 III의 화합물이다:



[0011]

[0012] [화학식 III]

[0013] (상기 식에서, R₃은 -O· 또는 -OH이고; R₄는 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

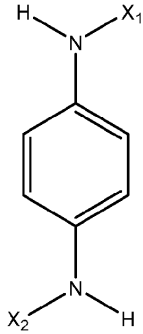
[0014]

일부 양태에서, 제1 억제제는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 프로파노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 부티레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 펜타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헵타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 노나노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테

트라메틸피페리딘-4-일 운테카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 도데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 팔미토에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 베헤노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 4-tert-부틸벤조에이트; 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

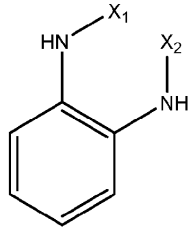
[0015] 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 화학식 IV 또는 화학식 V의 페닐렌다이아민이다:

[0016] [화학식 IV] [화학식 V]



파라-페닐렌다이아민

(IV)



오르토-페닐렌다이아민

(V)

[0017]

[0018] (상기 식에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0019] 일부 양태에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₂₂ 알킬 또는 페닐이고, 상기 알킬 및 페닐은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0020] 일부 양태에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₁₀ 알킬 또는 페닐이고, 상기 알킬 및 페닐은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0021] 일부 양태에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₅ 알킬 또는 페닐이고, 상기 알킬 및 페닐은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0022] 일부 양태에서, 제2 억제제는 1,2-페닐렌다이아민, 1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-메틸-p-페닐렌다이아민, N,N'-다이-sec-부틸-1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-1,4-다이메틸펜틸-1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-아세틸-1,4-페닐렌다이아민, N-tert-부틸-N'-페닐-1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-페닐-1,4-페닐렌다이아민, 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0023] 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 80 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.

[0024] 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 50 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.

[0025] 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 100:1 내지 약 1:100이다.

[0026] 일부 양태에서, 조성물은 유기 용매를 추가로 포함한다.

[0027] 일부 양태에서, 조성물은 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 아이소프렌, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체를 추가로 포함한다.

[0028] 단량체의 중합을 억제하는 방법이 제공된다. 본 방법은 본 명세서에 기재된 임의의 조성물을 단량체에 첨가하는 단계를 포함한다.

[0029] 일부 양태에서, 단량체는 용액 내에서 제공된다.

[0030] 일부 양태에서, 용액은 산, 유기 용매, 및 물로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 추가로 포함한다.

- [0031] 일부 양태에서, 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체이다.
- [0032] 일부 양태에서, 조성물은 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다.
- [0033] 일부 양태에서, 조성물은 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다.
- [0034] 일부 양태에서, 단량체는 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 다이비닐 벤젠, 아이소프렌, 사이클로펜타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 임의의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0035] 상기 내용에는 후술되는 상세한 설명이 더 잘 이해될 수 있도록 하기 위하여 본 발명의 특징 및 기술적 이점을 다소 광범위하게 개략적으로 설명되었다. 본 출원의 청구범위의 기술 요지를 형성하는 본 발명의 추가적인 특징 및 이점이 이하에서 설명될 것이다. 당업자는 개시된 개념 및 구체적인 양태가, 본 발명의 동일한 목적을 수행하기 위한 다른 양태를 수정하거나 설계하기 위한 기초로서 용이하게 활용될 수 있음을 이해해야 한다. 또한, 당업자는 이러한 등가의 양태가, 첨부된 청구범위에 기술된 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않음을 인식해야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도면을 구체적으로 참고하여 본 발명의 상세한 설명을 하기에서 설명한다.
 도 1은 정적 시험 조건에서 135℃의 고심도 반응 온도에서 비처리된 스티렌 용액과 처리된 스티렌 용액의 비교 중합 동역학을 나타낸다.
 도 2는 약 135℃의 고심도 온도에서 6시간의 중합 반응 후에 형성된 폴리스티렌의 양을 나타낸다.
 도 3은 고심도 조건에서의 비교 스티렌 중합 반응 동역학을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명의 다양한 양태가 후술된다. 양태의 다양한 요소의 관계 및 기능은 하기의 상세한 설명을 참조하여 더 잘 이해될 수 있다. 그러나, 양태는 본 명세서에 명시적으로 기재된 것에 제한되지 않으며, 소정 경우에, 예를 들어 통상적인 합성 및/또는 제형과 같은, 본 명세서에 개시된 양태를 이해하는 데 필요하지 않은 세부 사항이 생략되었을 수 있다는 것이 이해되어야 한다.
- [0038] 전형적 범위를 초과하여 공정 온도를 증가시킴으로써, 이전에 효과적인 것으로 입증되었던 방오제는 효과가 없게 되었다. 새로운 작동 조건은 고심도를 특징으로 한다. 고심도 체제로 온도를 증가시키기 전에는, 공정 장비로부터 오염 물질을 제거하기 위한 비상 섯다운 없이 8년 초과 동안 작동되고 있었다. 작동 온도가 전형적인 상한 임계치를 초과하여 증가하자마자, 파울링 속도가 급격하게 증가하였다. 너무 빈번하게, 비상상태로 인해 작동을 중단해야 했다. 이러한 예정에 없던 작동 중단은 비용이 많이 든다. 이를 예방하기 위해서는, 고온 억제제의 개발이 필요하였다.
- [0039] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이 "고심도"는 가열 매체가 특정 값 초과 온도 갖는 증류 공정 조건을 지칭한다. 가열 매체에 따라, "고심도" 조건이 시작되는 온도는 상이할 수 있다. 가열 매체가 물/응축물인 경우, 약 100℃ 이상의 온도가 "고심도"로 간주될 수 있다. 가열 매체가 저압 스팀인 경우, 약 125℃ 이상의 온도가 "고심도"로 간주될 수 있다. 가열 매체가 중압 스팀인 경우, 약 160℃ 이상의 온도가 "고심도"로 간주될 수 있다. 가열 매체가 고압 스팀인 경우, 약 180℃ 이상의 온도가 "고심도"로 간주될 수 있다. 가열 매체가 오일인 경우, 약 300℃ 이상의 온도가 "고심도"로 간주될 수 있다.
- [0040] 본 발명은 중합 억제제의 블렌드를 포함하는 조성물 및 이를 사용하여 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 억제하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 중합 억제제 조성물은 열적으로 및 화학적으로 안정한 나이트록사이드 라디칼 및 페닐렌다이아민을 갖는 적어도 하나의 화합물을 포함한다. 중합 억제제 조성물은 안정한 나이트록사이드 라디칼 및 페닐렌다이아민을 갖는 전술한 화합물 이외의 성분을 포함하는, 다수의 성분의 블렌드일 수 있다.
- [0041] 중합성 단량체의 존재 하에서, "중합 억제제"는 섯다운 조건에서 유도 시간 동안 이들 단량체의 중합을 억제한다. 중합체 억제제가 완전히 소모된 후 유도 시간 경과 후에, 중합 억제제가 전혀 없는 경우와 동일한 속도로

중합체가 형성된다.

[0042] 중합 억제제 및 중합 지연제는 일반적으로 하나 이상의 라디칼 중합성 화합물로부터 중합체의 형성을 억제하거나 감소시킬 수 있는 화합물인 "중합방지제"로 간주될 수 있다.

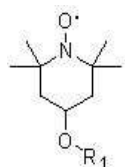
[0043] 용어 "과올링"은 장비의 작동 조건 하에서 스트림 중에 불용성으로 되고/되거나 스트림으로부터 침전되고 장비에 침착되는 중합체, 예비중합체, 올리고머 및/또는 다른 물질의 형성을 지칭한다. 결국, 본 발명의 억제제 조성물은 오염 중합체의 형성을 억제하거나 감소시키기 때문에 "방오"로 지칭될 수 있다.

[0044] **본 발명의 조성물**

[0045] 본 발명은 단량체 중합을 억제하기 위한 조성물에 관한 것이며, 본 조성물은 안정한 나이트록사이드 라디칼을 갖는 제1 억제제 화합물 및 페닐렌디아민을 갖는 제2 억제제 화합물을 포함한다. 일부 양태에서, 본 명세서에 사용되는 조성물은 증류 컬럼에서 고심도 조건에서 특히 유용하다. 일부 양태에서, 본 조성물은 단량체 중합을 억제하기 위한 것이며, 상기 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 예를 들어, 본 발명의 조성물은 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 1,3-부타디엔, 스티렌, 아이소프렌, 아크릴산, (메트)아크릴산, 및 이들의 조합을 포함하지만 이로 한정되지 않는 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 억제하는 데 유용하다.

[0046] 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 고심도 작동 조건에서 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 억제하는 데 유용하다.

[0047] 일부 양태에서, 안정한 나이트록사이드 라디칼을 갖는 제1 억제제 화합물은 화학식 I의 화합물이다:



[0048] [화학식 I]

[0050] (상기 식에서, R₁은 H, C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, C₁-C₂₂ 사이클로알킬, 아릴, -C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴, -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬), -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬), -C(O)(아릴), 또는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴)이고, 상기 알킬, 사이클로알킬, 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0051] 용어 "아릴"은 총 5 내지 14개의 고리 탄소 원자를 갖는 모노사이클릭, 바이사이클릭(융합), 및 트라이사이클릭(융합 또는 스피로) 탄화수소 고리 시스템을 지칭하며, 상기 시스템 내의 적어도 하나의 고리는 방향족이고, 상기 시스템 내의 각각의 고리는 3 내지 7개의 고리 탄소 원자를 포함한다. 용어 "아릴"은 용어 "아릴 고리"와 상호교환가능하게 사용될 수 있다.

[0052] 소정 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬), -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬), -C(O)(아릴), 또는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴)이고, 상기 알킬, 사이클로알킬, 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 및 아릴로 선택적으로 치환된다.

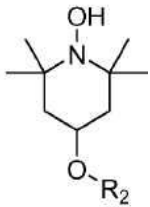
[0053] 일부 양태에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0054] 일부 양태에서, R₁은 H이다. 일부 양태에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알케닐이다. 일부 양태에서, R₁은 C₁-C₂₂ 알키닐이다. 일부 양태에서, R₁은 C₁-C₂₂ 사이클로알킬이고, 상기 사이클로알킬은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₁은 아릴이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₁은 -C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₁은

-C(O)(C₁-C₁₂ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₆ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(메틸)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(에틸)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(프로필)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(부틸)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐)이다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬)이고, 상기 사이클로알킬은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(아릴)이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₁은 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴)이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0055] 화학식 I의 화합물의 예에는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-올; 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-운데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-트라이데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-테트라데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-펜타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헥사데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헵타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-옥타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-노데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-아이코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-헤니코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-도코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(페녹시)2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 4-(벤질옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥시; 또는 2,2,6,6-테트라메틸-4-(나프탈렌-2-일옥시)피페리딘-1-옥시가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0056] 다른 양태에서, 제1 억제제 화합물은 화학식 II를 갖는다:



[0057] [화학식 II]

[0059] (상기 식에서, R₂는 H, C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, C₁-C₂₂ 사이클로알킬, 아릴, -C₁-C₂₂ 알킬렌, -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬), -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬), -C(O)(아릴), 및 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌)으로부터 선택되고, 상기 알킬, 알킬렌, 사이클로알킬, 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0060] 소정 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬), -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐), -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬), -C(O)(아릴), 및 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌)이고, 상기 알킬, 알킬렌, 사이클로알킬, 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0061] 일부 양태에서, R₂는 H이다. 일부 양태에서, R₂는 C₁-C₂₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₂는 C₁-C₂₂ 알케닐이다. 일부 양태에서, R₂는 C₁-C₂₂ 알키닐이다. 일부 양태에서, R₂는 C₁-C₂₂ 사이클로알킬이고, 상기 사이클로알킬은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₂는 아릴이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐,

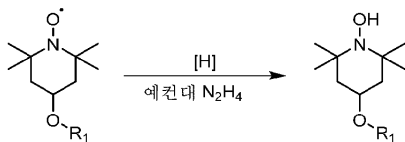
[0062] C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₂는 -C₁-C₂₂ 알킬렌이고, 상기 알킬렌은 하

나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₁₂ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₆ 알킬)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(메틸)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(에틸)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(프로필)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(부틸)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알케닐)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알키닐)이다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 사이클로알킬)이고, 상기 사이클로알킬은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(아릴)이고, 상기 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된다. 일부 양태에서, R₂는 -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬렌)이고, 상기 알킬렌은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환된 아릴로 선택적으로 치환된다.

[0063] 일부 양태에서, 화학식 II의 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1,4-다이올; 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-펜톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-헥실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-헵틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-옥틸옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-노닐옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-운데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-도데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-트라이데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-테트라데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-펜타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-헥사데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-헵타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-옥타데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-노데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-데실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-아이코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-헤니코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-도코실옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-(페녹시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-(벤질옥시)-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 또는 2,2,6,6-테트라메틸-4-(나프탈렌-2-일옥시)피페리딘-1-올이다.

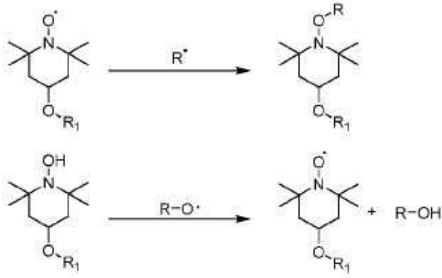
[0064] 소정 양태에서, 본 발명의 조성물은 각각 화학식 I 및 화학식 II(여기서, R₁과 R₂는 동일함)의 화합물을 포함한다. 예를 들어, 일부 양태에서, 본 발명의 조성물은 각각 화학식 I 및 화학식 II(여기서, R₁ 및 R₂는 각각, 독립적으로, -C(O)(C₁-C₂₂ 알킬)임)의 화합물을 포함한다. 소정 양태에서, 본 발명의 조성물은 각각 화학식 I 및 화학식 II(여기서, R₁과 R₂는 상이함)의 제1 및 제2 억제제 화합물을 포함한다.

[0065] 하이드록실아민을 갖는 현재 개시된 화학식 II의 화합물은, 아래에서 더욱 완전하게 설명되는 바와 같이, 상응하는 나이트록사이드(화학식 I의 화합물)에 비해 추가 중합 억제를 제공하는 능력과 같은 이점이 있다. 나이트록사이드의 하이드록실아민을 생성하는 일반적인 합성 경로는 다음과 같이 상응하는 나이트록사이드를 환원제로 환원시키는 것이다:



[0066]

[0067] 나이트록사이드의 하이드록실아민은 탄소-중심 및 산소-중심 라디칼 개시제가 존재할 때 상응하는 나이트록사이드와 비교하여 추가 중합 억제를 제공할 가능성이 있다. 이는 다음과 같이 설명된다:



[0068]

[0069]

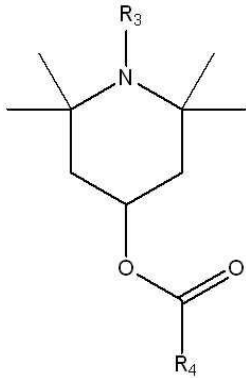
나이트록사이드의 하이드록실아민은 화합물 내의 약한 NO-H 결합으로 인해 우수한 수소 공여체이며, 따라서 효율적인 산화방지제이다. 산화방지제로서, 나이트록사이드의 하이드록실아민은 퍼옥사이드 라디칼과 같은 산소-중심 라디칼과 쉽게 반응하는 한편, 상응하는 나이트록사이드로 전환된다. 나이트록사이드는 일반적으로 가장 효과적인 억제제로 알려져 있는데, 그 이유는 거의 확산 제어되는 속도로 탄소-중심 자유 라디칼을 제거하는 우수한 억제 능력 때문이다. 이 속도는 페놀계 화합물보다 몇 배 더 빠르다. 그러나, 동역학적 우월성이 항상 유리한 것은 아니다. 예를 들어, 산소-중심 라디칼이 지배적인 자유 라디칼로서 존재하는 경우 그 우월성을 상실할 수 있다. 나이트록사이드와 관련된 또 다른 문제는 공정 스트림 성분 또는 다른 억제제 첨가제와의 비-억제 및 원치 않는 반응을 통한 그의 소모이다. 그 결과, 주어진 억제 효능을 위해 높은 나이트록사이드 억제제 투입량이 종종 필요하므로, 이를 사용하는 것이 경제적으로 매력적이지 않거나 심지어 실행 불가능하다.

[0070]

본질적으로, 산소-중심 라디칼과 탄소-중심 라디칼이 둘 다 존재하는 경우 나이트록사이드의 각각의 하이드록실아민은 하나의 수소 공여체 + 하나의 나이트록사이드 중합방지제와 동등한데, 이는 나이트록사이드의 하이드록실아민에 의해 제공되는 매력적인 인센티브이다. 즉, 나이트록사이드의 하나의 하이드록실아민은 하나의 산소-중심 라디칼 및 하나의 탄소-중심 라디칼을 제거할 수 있는 반면, 나이트록사이드는 탄소-중심 라디칼만 제거할 수 있다.

[0071]

일부 양태에서, 제1 억제제는 화학식 III의 화합물이다:



[0072]

[0073]

[화학식 III]

[0074]

(상기 식에서, R₃은 -O· 또는 -OH이고; R₄는 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0075]

일부 양태에서, R₃은 -O·이다. 일부 양태에서, R₃은 -OH이다.

[0076]

일부 양태에서, R₄는 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된 C₁-C₂₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₄는 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환된 아릴이다.

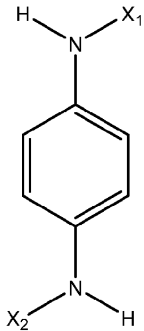
[0077]

화학식 III의 화합물의 예에는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 프로파노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 부티레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 펜타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 헵타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 노나노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-

테트라메틸피페리딘-4-일 운데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 도데카노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 팔미토에이트; 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 베헤노에이트; 또는 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 4-tert-부틸벤조에이트가 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

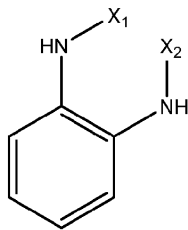
[0078] 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 화학식 IV 또는 화학식 V의 페닐렌다이아민이다:

[0079] [화학식 IV] [화학식 V]



파라-페닐렌다이아민

(IV)



오르토-페닐렌다이아민

(V)

[0080]

[0081] (상기 식에서, X₁ 및 X₂는 독립적으로 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴이고, 상기 알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0082] 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 화학식 IV의 페닐렌다이아민이다. 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 화학식 V의 페닐렌다이아민이다.

[0083] 페닐렌다이아민의 예에는 1,2-페닐렌다이아민, 1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-메틸-p-페닐렌다이아민, N,N'-다이-sec-부틸-1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-1,4-다이메틸펜틸-1,4-페닐렌다이아민, N,N'-다이-아세틸-1,4-페닐렌다이아민, N-tert-부틸-N'-페닐-1,4-페닐렌다이아민, 및 N,N'-다이-페닐-1,4-페닐렌다이아민이 포함되지만 이로 한정되지 않는다.

[0084] 일부 양태에서, 본 조성물은 제1 억제제 화합물 및 제2 억제제 화합물로 본질적으로 이루어진다. 다른 양태에서, 본 조성물은 유기 용매, 제1 억제제, 및 제2 억제제로 이루어진다.

[0085] 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 80 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 70 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 60 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 50 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 40 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.

[0086] 예를 들어, 소정 양태에서, 제1 억제제 화합물은 약 0.01 중량%, 약 0.1 중량%, 약 1 중량%, 약 5 중량%, 약 10 중량%, 약 15 중량%, 약 20 중량%, 약 25 중량%, 약 30 중량%, 약 35 중량%, 약 40 중량%, 약 45 중량%, 약 50 중량%, 약 55 중량%, 약 60 중량%, 약 65 중량%, 약 70 중량%, 약 75 중량%, 또는 약 80 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.

[0087] 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 50 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 40 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 30 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 20 중량%의 농도로 조성물에 존재한다. 일부 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.

- [0088] 예를 들어, 소정 양태에서, 제2 억제제 화합물은 약 0.01 중량%, 약 0.1 중량%, 약 1 중량%, 약 5 중량%, 약 10 중량%, 약 15 중량%, 약 20 중량%, 약 25 중량%, 약 30 중량%, 약 35 중량%, 약 40 중량%, 약 45 중량%, 또는 약 50 중량%의 농도로 조성물에 존재한다.
- [0089] 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 100:1 내지 약 1:100이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 90:1 내지 약 1:90이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 80:1 내지 약 1:80이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 70:1 내지 약 1:70이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 60:1 내지 약 1:60이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 50:1 내지 약 1:50이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 40:1 내지 약 1:40이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 30:1 내지 약 1:30이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 20:1 내지 약 1:20이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 10:1 내지 약 1:10이다. 일부 양태에서, 제1 억제제 화합물 대 제2 억제제 화합물의 몰비는 약 1:1이다.
- [0090] 일부 양태에서, 본 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실; 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-하이드록실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실; 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실; 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실; 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 4-프로피온옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실; 4-프로피온옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올; 및 비스((2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실)-4-일) 옥살레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 화합물을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-하이드록실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-프로피온옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 4-프로피온옥시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-올을 또한 포함한다. 일부 양태에서, 본 조성물은 비스((2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실)-4-일) 옥살레이트를 또한 포함한다.
- [0091] 본 조성물은 선택적으로 하나 이상의 유기 용매를 또한 포함한다. 당업자는 본 발명의 조성물과 상용성인 다수의 유기 용매가 존재한다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 일부 양태에서, 하나 이상의 유기 용매는 비닐 아세테이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이메틸포름아미드, 톨루엔, 자일렌, 고방향족 나프타, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 아세톤, 다이클로로메탄, 테트라하이드로푸란, 헥산, 다이메틸 설펝사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 소정 양태에서, 본 조성물은 비닐 아세테이트를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 다이메틸포름아미드를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 톨루엔을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 자일렌을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 고방향족 나프타를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 아세토니트릴을 또한 포함한다.
- [0092] 일부 양태에서, 본 조성물은 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체를 또한 포함한다. 당업자는 본 발명의 조성물과 상용성인 다수의 에틸렌계 불포화 단량체가 존재한다는 것을 이해할 것이다. 예를 들어, 일부 양태에서, 하나 이상의 에틸렌계 불포화 단량체는 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 메타크릴레이트, 1,3-부타디엔, 스티렌, 아이소프렌, (메트)아크릴산, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 소정 양태에서, 본 조성물은 비닐 아세테이트를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 아크릴로니트릴을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 아크릴레이트를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 메타크릴레이트를 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 1,3-부타디엔을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 스티렌을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 아이소프렌을 또한 포함한다. 소정 양태에서, 본 조성물은 (메트)아크릴산을 또한 포함한다.
- [0093] 본 발명의 조성물은 산성 조건에서도 안정하며 유용한 중합 억제제로 유지된다. 따라서, 본 발명의 조성물은 제조 공정 동안, 특히 산성 조건에서 수행되는 제조 공정 동안, 단량체의 조기 중합을 억제하는 데 유용하다.

예를 들어, 본 발명의 조성물은, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메틸 메타크릴산 및 이의 에스테르, 및 비닐 아세테이트를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는 아크릴레이트의 중합을 방지하는 데 유용하다.

[0094] 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 조성물은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(HTEMPO)을 포함하지 않는다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 조성물은 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(OTEMPO)을 포함하지 않는다. 일부 양태에서, HTEMPO 및 OTEMPO는 에틸렌계 불포화 단량체에 첨가되지 않는다.

[0095] **본 발명의 조성물을 사용하는 방법**

[0096] 본 발명은 또한 본 발명의 조성물을 단량체에 첨가하는 단계를 포함하는, 단량체의 중합을 억제하는 방법에 관한 것이다. 일부 양태에서, 본 발명의 조성물의 유효량이 단량체에 첨가되며, 유효량은 단량체의 중합을 억제하기에 충분한 임의의 양이다.

[0097] 일부 양태에서, 단량체는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 일부 양태에서, 단량체는 비닐 아세테이트, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트 에스테르, 메타크릴레이트 에스테르, 1,3-부타디엔, 스티렌, 다이비닐 벤젠, 아이소프렌, 사이클로펜타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 아크릴산, (메트)아크릴산, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 에틸렌계 불포화 단량체이다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 비닐 아세테이트의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 아크릴로니트릴의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 아크릴레이트 에스테르의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 메타크릴레이트 에스테르의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 1,3-부타디엔의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 스티렌의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 아이소프렌의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 아크릴산의 중합을 억제하는 데 유용하다. 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 방법은 (메트)아크릴산의 중합을 억제하는 데 유용하다.

[0098] 본 발명의 조성물은 수동으로 또는 자동으로 유체에 첨가될 수 있다. 본 조성물은 또한 연속적으로 및/또는 간헐적으로 첨가될 수 있다. 자동 첨가는 화학 물질 주입 펌프를 사용하여 달성될 수 있다. 화학 물질 주입 펌프는 특정 양의 중합 억제제 조성물, 또는 이의 임의의 성분을 소정 시간 간격으로 유체에 첨가하도록 프로그래밍될 수 있다. 대안적인 양태에서, 화학 물질 주입 펌프는 특정 양의 중합 억제제 조성물, 또는 이의 임의의 성분을 유체에 첨가하도록 수동으로 제어될 수 있다. 현재 개시된 중합 억제제 조성물을 단량체에 첨가하면 단량체의 중합이 억제될 것이다.

[0099] 일부 양태에서, 단량체는 순수 액체(neat liquid)로서 제공된다. 다른 양태에서, 단량체는 용액 내에서 제공되며, 이는 이하에서 "단량체 용액"으로 지칭된다.

[0100] 일부 양태에서, 단량체 용액은 산, 유기 용매, 물, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 추가 성분을 또한 포함한다. 예를 들어, 일부 양태에서, 단량체 용액은 비닐 아세테이트, 다이메틸 프탈레이트, 다이메틸포름아미드, 톨루엔, 에틸톨루엔, 자일렌, 고방향족 나프타, 아세토니트릴, 에틸 아세테이트, 아세톤, 다이클로로메탄, 테트라하이드로푸란, 헥산, 다이메틸 설펝사이드, N-메틸-2-피롤리돈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 포함한다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 염산, 플루오르화수소산, 브롬화수소산, 요오드화수소산, 질산, 인산, 황산, 붕산, 과염소산, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 발레르산, 카프로산, 에탄산, 카프릴산,운데실산, 라우르산, 옥살산, 말론산, 석신산, 글루타르산, 아디프산, 피멜산, 및 수베르산으로부터 선택되는 하나 이상의 산을 포함한다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 물을 포함한다.

[0101] 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 1 내지 약 7이다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 1 내지 약 6이다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 2 내지 약 6이다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 3 내지 약 6이다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 4 내지 약 6이다. 일부 양태에서, 단량체 용액은 pH 값이 약 5 내지 약 6이다.

[0102] 일부 양태에서, 조성물은 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 5,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 1,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제1 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 500 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다.

[0103] 일부 양태에서, 조성물은 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 10,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 5,000 ppm이 되도록 단량체에

첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 1,000 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다. 일부 양태에서, 조성물은 제2 억제제 화합물의 농도가 약 0.1 ppm 내지 약 500 ppm이 되도록 단량체에 첨가된다.

[0104] 본 발명의 방법은 제조 공정 동안, 특히 산성 조건에서 수행되는 제조 공정 동안, 단량체의 조기 중합을 억제하는 데 유용하다. 예를 들어, 본 발명의 방법은, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메틸 메타크릴산 및 이의 에스테르, 및 비닐 아세테이트를 포함할 수 있지만 이로 한정되지 않는 아크릴레이트의 중합을 방지하는 데 유용하다.

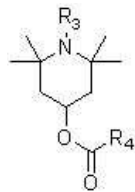
[0105] 본 발명의 방법은 제조 및 정제 공정 동안 스티렌의 조기 중합을 방지하는 데 또한 유용하다.

[0106] 본 발명의 방법은 부타디엔 추출 공정에서도 유용하다. 이러한 유용성은 극성 유기상과 유기상 사이의 균형 잡힌 분배 계수에서 비롯된다.

[0107] 일부 양태에서, 본 명세서에 개시된 조성물은 올레핀의 증류식 정제에 사용된다. 예를 들어, 본 조성물은 증류 유닛으로 들어가기 전에 공정 스트림에 첨가될 수 있거나, 증류 유닛에서 공정 스트림에 첨가될 수 있다.

[0108] **본 발명의 중합 억제제를 제조하는 방법**

[0109] 본 발명은 또한 화학식 III의 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다:



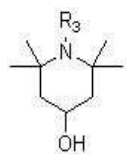
[0110]
[0111] [화학식 III]

[0112] (상기 식에서,

[0113] R₃은 -O· 또는 -OH이고;

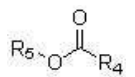
[0114] R₄는 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, C₁-C₂₂ 사이클로알킬, 아릴, 및 C₁-C₂₂ 알킬렌 아릴이고, 상기 사이클로알킬 및 아릴은 하나 이상의 C₁-C₂₂ 알킬, C₁-C₂₂ 알케닐, C₁-C₂₂ 알키닐, 또는 아릴로 선택적으로 치환됨).

[0115] 일부 양태에서, 화학식 III의 화합물을 제조하는 방법은 용액 내에서, 화학식 IIIa:



[0116]
[0117] [화학식 IIIa]

[0118] 의 화합물을 화학식 IIIb:



[0119]
[0120] [화학식 IIIb]

[0121] (상기 식에서, R₅는 C₁-C₂₂ 알킬 또는 C₁-C₂₂ 알케닐임)의 화합물로 처리하여,

[0122] 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계를 포함한다.

[0123] 일부 양태에서, R₃은 -O·이다. 일부 양태에서, R₃은 -OH이다.

[0124] 일부 양태에서, R₄는 C₁-C₂₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₄는 C₁-C₁₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₄는 C₁-C₆ 알킬이

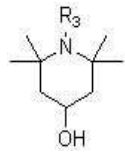
다. 일부 양태에서, R₄는 에틸이다. 일부 양태에서, R₄는 메틸이다.

[0125] 일 양태에서, R₃은 -O·이고 R₄는 메틸이다. 다른 양태에서, R₃은 -O·이고 R₄는 에틸이다. 다른 양태에서, R₃은 -OH이고 R₄는 메틸이다. 다른 양태에서, R₃은 -OH이고 R₄는 에틸이다.

[0126] 일부 양태에서, R₅는 C₁-C₂₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₅는 C₁-C₁₂ 알킬이다. 일부 양태에서, R₅는 C₁-C₆ 알킬이다.

[0127] 일부 양태에서 R₅는 C₁-C₂₂ 알케닐이다. 일부 양태에서, R₅는 C₁-C₁₂ 알케닐이다. 일부 양태에서, R₅는 C₁-C₆ 알케닐이다. 일부 양태에서, R₅는 C₂ 알케닐이다.

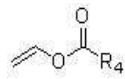
[0128] 일부 양태에서, 화학식 III의 화합물을 제조하는 방법은 용액 내에서, 화학식 IIIa:



[0129]

[0130] [화학식 IIIa]

[0131] 의 화합물을 화학식 IIIc:



[0132]

[0133] [화학식 IIIc]

[0134] 의 화합물로 처리하여, 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계를 포함한다.

[0135] 일부 양태에서, 화학식 IIIa의 화합물은 촉매 및 열의 존재 하에서 화학식 IIIb의 화합물로 처리된다. 일부 양태에서, 화학식 IIIa의 화합물은 촉매 및 열의 존재 하에서 화학식 IIIc의 화합물로 처리된다. 당업자는 화학식 IIIa의 화합물을 화학식 IIIb 또는 화학식 IIIc의 화합물로 처리하여 화학식 III의 화합물을 형성하는 데 사용될 수 있는 다수의 적절한 촉매가 있음을 이해할 것이다. 예를 들어, 일부 양태에서, 촉매는 아민-함유 화합물이다. 소정 양태에서, 촉매는 DMAP로도 알려진 4-다이메틸아미노피리딘이다. 일부 양태에서, 화학식 IIIa 및 화학식 IIIb, 또는 화학식 IIIc의 화합물의 용액은 약 50°C 내지 약 100°C의 온도로 가열된다. 일부 양태에서, 용액은 약 50°C 내지 약 85°C의 온도로 가열된다.

[0136] 일부 양태에서, 화학식 III의 화합물을 제조하는 방법은 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계를 또한 포함한다. 일부 양태에서, 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계는 화학식 IIIa의 화합물을 화학식 IIIb의 화합물로 처리하여 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계와 동시에 수행된다. 일부 양태에서, 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계는 화학식 IIIa의 화합물을 화학식 IIIc의 화합물로 처리하여 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계와 동시에 수행된다. 일부 양태에서, 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계는 화학식 IIIa의 화합물을 화학식 IIIb의 화합물로 처리하여 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계 후에 수행된다. 일부 양태에서, 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계는 화학식 IIIa의 화합물을 화학식 IIIc의 화합물로 처리하여 화학식 III의 화합물을 수득하는 단계 후에 수행된다. 이론에 구애됨이 없이, 용액을 질소 스트림으로 퍼징하는 단계는 반응 평형을 화학식 III의 화합물의 형성 쪽으로 향하게 하는 소정 반응 부산물을 제거하는 데 유용할 수 있다.

[0137] **실시예**

[0138] 실시예 1: 고심도 정적 성능 블랭크

[0139] 시판 스티렌을, 검 형성을 방지하기 위해 4-tert-부틸카테콜(TBC)로 처리한 후에 운송 및 저장한다. 따라서, 시판 스티렌을 성능 시험에 사용하기 전에, 알루미늄아 걸럼을 통한 용출을 통해 TBC를 제거하여 새 스티렌을 수득하였다. 스티렌을 톨루엔으로 희석하여 약 70% (w/w) 스티렌 및 약 30% (w/w) 톨루엔을 포함하는 용액을 얻었다. 24개의 내압 유리 튜브에, 튜브당 약 10 mL의 스티렌 용액을 첨가하였다. 약 2분 동안 용액을 통해 질소 가스를 버블링하여 용액 중 용존 산소를 제거한 후, 플루오로탄성중합체(FETFE) O-링을 구비한 PTFE 스크류 캡을 사용하여 시험 튜브를 캡핑하였다. 모든 튜브를 135°C로 예열된 가열 블록에 넣었다. 처음 15분이 경과

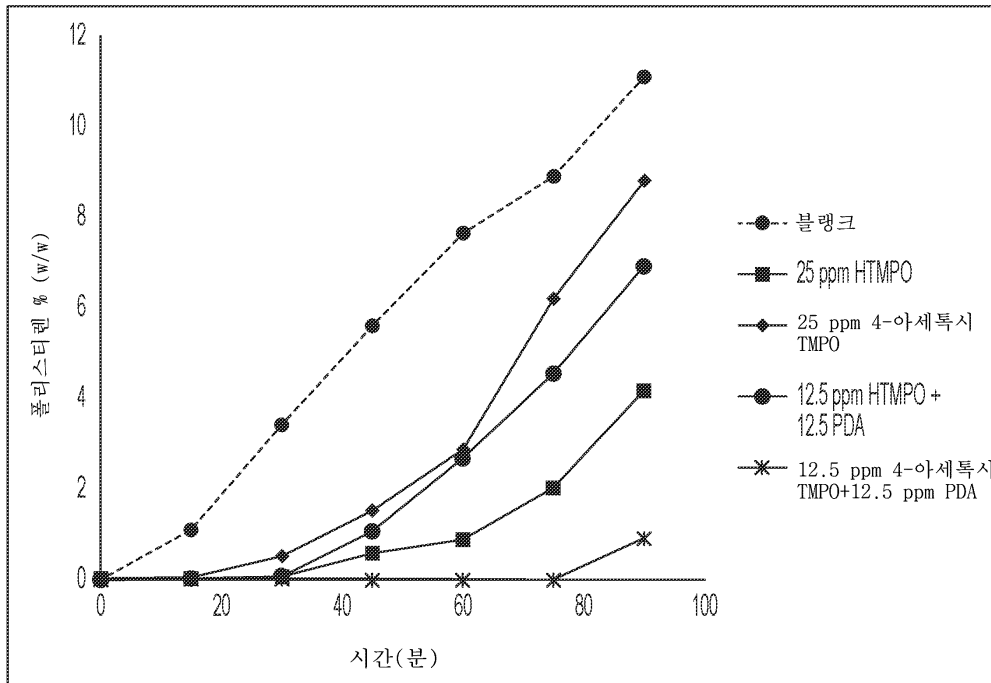
한 후, 4개의 반응기 튜브를 가열 블록에서 꺼내었고, 그 후에, 약 90분의 총 반응 시간 동안 15분의 시간 간격으로 꺼내었다. 중합을 캔칭하기 위해, 4개의 튜브를 즉시 빙욕에 넣은 다음, 반응 혼합물을 톨루엔으로 즉시 희석하였다. 독점 방법을 사용하여 반응 혼합물 중 가용성 중합체 생성물의 농도를 결정하였다.

- [0140] 실시예 2: 고심도 정적 성능 25 ppm의 HTEMPO
- [0141] 시판 스티렌 및 톨루엔의 새로 제조된 용액을 25 ppm의 HTEMPO로 처리하였다. 이 용액의 반응 동역학은 실시예 1에 기술된 바와 같이 수행되었다.
- [0142] 실시예 3: 고심도 정적 성능 25 ppm의 4-아세톡시 TEMPO
- [0143] 25 ppm 용량의 4-아세톡시 TEMPO를 실시예 2의 절차에 따라 제조된 톨루엔-희석된 스티렌 용액에 첨가하였다. 마찬가지로, 실시예 1에서와 같이 성능 시험 및 중합체 분석을 수행하였다.
- [0144] 실시예 4: 고심도 정적 성능 12.5 ppm의 HTEMPO 및 12.5 ppm의 PDA
- [0145] 톨루엔-스티렌 용액을 12.5 ppm의 HTEMPO 및 12.5 ppm의 PDA 프로토타입 N,N'-다이-sec-부틸 페닐렌다이아민으로 처리한 후에, 상기 실시예에 약속된 바와 같이 중합방지제 성능 시험을 수행하였다.
- [0146] 실시예 5: 고심도 정적 성능 12.5 ppm의 4-아세톡시 TEMPO 및 12.5 ppm의 PDA
- [0147] 실시예 4에서와 같이, 스티렌과 톨루엔의 반응 용액 혼합물에 12.5 ppm의 4-아세톡시 TEMPO 및 12.5 ppm의 프로토타입 PDA를 투입하였다. 선행 실시예와 매우 유사하게 동역학 연구를 수행하였다.
- [0148] 비교 연구 결과가 도 1에 나타나 있다. 시험에 따르면, 통상적으로 효과적인 자유 라디칼 중합 억제제는 산업 작동 조건을 초과하는 온도에서는 덜 효과적이라는 것이 매우 명백하다. 중합이 135°C에서 일어나는 경우 HTEMPO는 유도 시간이 짧다. 마찬가지로, 도 1의 동역학 추세에 나타난 바와 같이, 4-아세톡시 TEMPO는 억제제로서 비교적 낮은 효율을 나타낸다.
- [0149] 12.5 ppm의 HTEMPO와 12.5 ppm의 PDA 중합방지제를 조합하여 사용해도 HTEMPO보다 중합방지제 성능이 더 우수하지 않았다. 대조적으로, 12.5 ppm의 4-아세톡시 TEMPO 및 12.5 ppm의 PDA를 반응 용액에 투입하면, 135°C의 비정상적으로 높은 온도에서의 중합을 방지하는데 매우 현저한 개선을 가져왔다.
- [0150] 실시예 6: 기존 제품을 사용한 CSTR 성능 시험
- [0151] 반응성 단량체의 가공 및 정제 동안, 공정 스트림은 공정 칼럼 내로 연속적으로 공급되고, 마찬가지로, 동일한 스트림이 가공 장비 밖으로 전달된다. 따라서, 작동들은 공정 스트림의 연속적인 흐름 하에 있다. 공정 타워의 타워의 리보일러 섹션 또는 하부에서의 온라인 공정을 시뮬레이션하기 위해, 상기 실시예에서의 캡핑된 튜브 대신에 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)를 사용하였다.
- [0152] 실시예 1에 전술된 바와 같이, 알루미늄아 칼럼을 사용하여 t-부틸 카테콜을 제거하여 시판 스티렌을 새로 제조하였다. 순수 스티렌을 사용하는 대신에, 비점이 150°C 초과인 적합한 용매로 희석해야 했다. 약 162°C에서 끓기 때문에, p-에틸톨루엔(pET)을 희석제로 사용하였다. 스티렌의 희석은 절차에서 고심도 온도인 135°C에서 중합 속도를 늦추기 위한 것이었다. 1400 그램의 중량의 이러한 스티렌의 일부를 p-에틸 톨루엔으로 희석하였다. 1400 g의 새로 제조된 스티렌에, 600 그램의 p-에틸톨루엔을 첨가하여 비처리된 탄화수소 스트림을 수득하였다. 따라서 이 용액은 약 70% (w/w) 스티렌 및 약 30% (w/w) p-에틸 톨루엔을 포함하였다. N,N'-다이-sec-부틸 페닐렌다이아민, 약 0.0100 그램을 용액에 첨가한 후에 약 0.0100 그램의 2,6-다이-t-부틸페놀을 첨가하였다. 이는 반응 용액을 약 100 ppm의 기존 중합방지제로 처리하는 것을 구성하였다.
- [0153] 처리된 용액 중, 약 65 mL를 연속 교반 탱크 반응기(CSTR)에 첨가하였다. CSTR에 입구 이송 라인을 장착하였고, 이를 통해 펌프가 반응 혼합물을 반응기에 첨가하였다. CSTR의 출구 포트에 출구 이송 라인을 또한 부착하였다. 반응기로부터 유출물 스트림을 운반하는 제2 펌프를 이 라인에 부착하였다. 두 펌프 모두 약 15분의 CSTR 체류 시간을 초래하도록 조정하였다. 반응기를 아이소텐틀 가열 블록 상에 놓고, 반응 혼합물에 직접 삽입된 열전대 프로브를 사용하여 반응 온도를 135°C로 설정하였다. p-에틸톨루엔의 첨가가 반응 용액에 높은 비점을 부여했기 때문에, 반응 용액의 증발이나 손실은 관찰되지 않았다. 그런데도, 증발로 인한 반응 용액의 손실을 방지하기 위해 환류 셋업을 반응기에 부착하였다. 반응 온도가 약 135°C에 도달하자마자, 유출물 스트림의 샘플을 수집하였다. 그 시점부터, 약 30분의 시간 간격으로 샘플을 수집하였다. 독점 방법을 사용하여, 유출물 스트림 내의 중합체 함량을 분석하였다. 약 6시간의 총 CSTR 반응 시간 후, 폴리스티렌의 평균 농도는 약 9019 ppm이었다(도 2 참조).

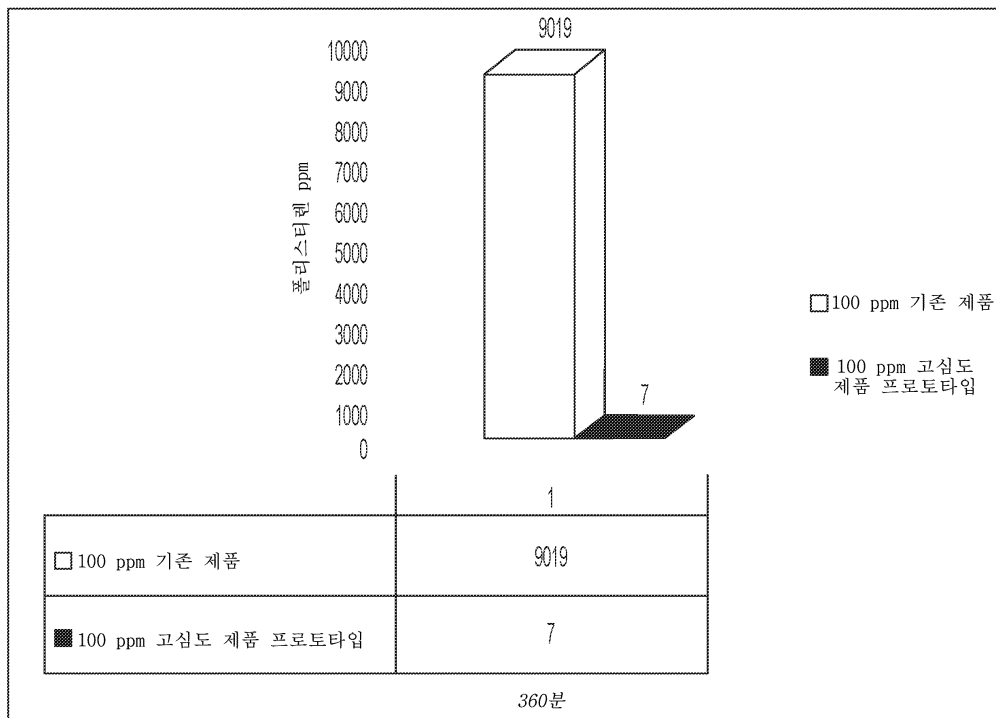
- [0154] 실시예 7: 새로운 고심도 제품을 사용한 CSTR 성능 시험
- [0155] 실시예 6에서 사용된 동일한 절차를 사용하여 100 ppm의 고심도 제품 프로토타입을 제조하고 성능을 시험하였다. 제품은 약 50% (w/w) 4-아세톡시 TEMPO 및 약 50% (w/w) N,N'-다이-sec-부틸 페닐렌다이아민을 포함하였다. 약 6시간 후 폴리스티렌의 농도는 약 7 ppm이었다. 이는 주위 조건에서 스티렌의 배경 중합체 수준 이내였다.
- [0156] 결과의 막대 그래프가 도 2에 나타나 있으며, 중합 동역학 추세가 도 3에 나타나 있다. 이러한 결과로부터, 새로운 방오제 조성물의 프로토타입이 기존(50% (w/w) PDA 및 50% (w/w) 장애 페놀)보다 상당히 더 우수한 중합방지제 효능을 나타낸다는 것이 매우 명백하다. 고심도 중합방지제는 고심도 온도에서 중합을 효과적으로 억제한다.
- [0157] 본 명세서에 개시되고 청구된 모든 조성물 및 방법은 본 발명에 비추어 과도한 실험 없이 제조되고 실행될 수 있다. 본 발명은 다수의 상이한 형태로 구현될 수 있지만, 본 발명의 구체적인 바람직한 양태가 본 명세서에 상세하게 기재된다. 본 개시 내용은 본 발명의 원리의 예시이며, 본 발명을 예시된 특정 양태로 제한하도록 의도되지 않는다. 또한, 달리 명확하게 나타내지 않는 한, 단수 형태의 사용은 "적어도 하나" 또는 "하나 이상"을 포함하는 것으로 의도된다. 예를 들어, "화합물"은 "적어도 하나의 화합물" 또는 "하나 이상의 화합물"을 포함하도록 의도된다.
- [0158] 절대 용어 또는 근사 용어로 주어지는 임의의 범위는 둘 모두를 포함하는 것으로 의도되며, 본 명세서에 사용된 임의의 정의는 명확히 하기 위한 것이지 제한하기 위한 것이 아니다. 본 발명의 폭넓은 범주를 제시하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치라고 할지라도, 구체적인 예에서 제시된 수치는 가능한 한 정확하게 보고된 것이다. 그러나, 임의의 수치는 본질적으로 이의 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 편차로부터 필연적으로 야기되는 특정 오차를 포함한다. 또한, 본 명세서에 개시된 모든 범위는 그 안에 포함된 임의의 및 모든 하위범위(모든 본수값 및 정수값을 포함함)를 포함하는 것으로 이해된다.
- [0159] 본 명세서에 개시된 임의의 조성물은 본 명세서에 개시된 임의의 요소, 구성요소 및/또는 성분 또는 본 명세서에 개시된 요소, 구성요소 또는 성분 중 둘 이상의 임의의 조합을 포함하거나, 이로 이루어지거나, 이로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0160] 본 명세서에 개시된 임의의 방법은 본 명세서에 개시된 임의의 방법 단계 또는 본 명세서에 개시된 방법 단계 중 둘 이상의 임의의 조합을 포함하거나, 이로 이루어지거나, 이로 본질적으로 이루어질 수 있다.
- [0161] "포함하는"(including), "함유하는"(containing), 또는 "특징으로 하는"(characterized by)과 동의어인 연결구 "포함하는"(comprising)은 포괄적이거나 개방적이고, 추가적, 비언급 요소, 구성요소, 성분 및/또는 방법 단계를 배제하지 않는다.
- [0162] 연결구 "~로 이루어지는"은 청구항에 명시되지 않은 임의의 요소, 구성요소, 성분, 및/또는 방법 단계를 배제한다.
- [0163] 연결구 "~로 본질적으로 이루어지는"은 명시된 요소, 구성요소, 성분 및/또는 단계뿐만 아니라 청구된 발명의 기본 및 신규 특징(들)에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것으로 청구 범주를 제한한다.
- [0164] 본 명세서에 사용된 용어 "약"은 이의 각각 시험 측정에서 발견된 표준 편차로부터 발생하는 오차 이내에 있는 언급된 값을 나타내고, 이러한 오차가 측정될 수 없는 경우, "약"은 예를 들어 언급된 값의 5% 이내임을 나타낼 수 있다.
- [0165] 또한, 본 발명은 본 명세서에 기재된 다양한 양태 중 일부 또는 전부의 임의의 그리고 모든 가능한 조합을 포함한다. 또한, 본 명세서에 기재된 본 발명의 바람직한 양태에 대한 다양한 변경 및 수정이 당업자에게 명백할 것임이 이해되어야 한다. 이러한 변경 및 수정은 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어나지 않고, 이의 의도된 이점을 감소시키지 않으면서 이루어질 수 있다. 따라서, 이러한 변경 및 수정은 첨부된 청구범위에 포함되는 것으로 의도된다.

도면

도면1



도면2



도면3

