



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102766009 A

(43) 申请公布日 2012. 11. 07

(21) 申请号 201210266569. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2005. 07. 20

C07C 7/20(2006. 01)

C07C 15/46(2006. 01)

(30) 优先权数据

60/614, 378 2004. 09. 28 US

60/631, 241 2004. 11. 29 US

11/172, 517 2005. 06. 29 US

(62) 分案原申请数据

200580035501. 2 2005. 07. 20

(71) 申请人 科聚亚公司

地址 美国康涅狄格州

(72) 发明人 V·科索沃 J·R·法宾 I·里派

B·本纳吉 G·J·阿布鲁斯卡托

(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

代理人 邓毅

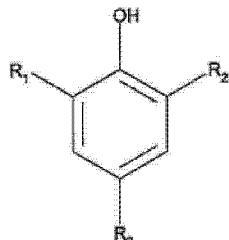
权利要求书 4 页 说明书 12 页

(54) 发明名称

作为聚合抑制剂的磺化酚与硝基酚

(57) 摘要

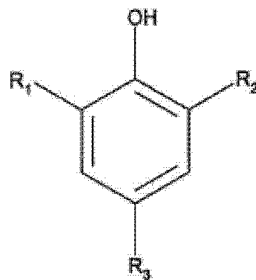
本文公开的是抑制烯键式不饱和单体过早聚合以及聚合物生长的方法,该方法包括向所述单体中加入有效量的下列物质的组合:(A)至少一种是式(I)的磺化酚的抑制剂;其中(1)R₂选自氢和烃基;和(2)R₁和R₃独立地选自氢和SO₃H,只要R₁和R₃至少之一是SO₃H即可;(B)至少一种是硝基酚的抑制剂;以及,任选地,(C)选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的抑制剂;和(D)胺。



(I)

1. 一种抑制烯键式不饱和单体的过早聚合以及聚合物生长的方法,该方法包括向所述单体中加入有效量的下列物质的组合:

(A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂:



其中

(1) R_2 选自氢和烃基;和

(2) R_1 和 R_3 独立地选自氢和 SO_3H , 只要 R_1 和 R_3 至少之一是 SO_3H 即可;以及

(B) 至少一种是硝基酚的抑制剂。

2. 权利要求 1 的方法,其中 R_2 是 1-50 个碳原子的直链或带支链的烷基或链烯基。

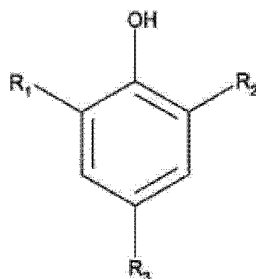
3. 权利要求 2 的方法,其中 R_2 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油烯基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基团的异构体、环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

4. 权利要求 3 的方法,其中 R_2 是仲丁基。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述硝基酚选自 2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、间-硝基-对-甲酚和 2,6-二硝基-对-甲酚。

6. 一种抑制烯键式不饱和单体的过早聚合以及聚合物生长的方法,该方法包括向所述单体中加入有效量的下列物质的组合:

(A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂:



其中

(1) R_2 选自氢和烃基;和

(2) R_1 和 R_3 独立地选自氢和 SO_3H , 只要 R_1 和 R_3 至少之一是 SO_3H 即可;

(B) 至少一种是硝基酚的抑制剂;

(C) 至少一种选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的抑制剂;和

(D) 至少一种胺。

7. 权利要求 6 的方法, 其中 R_2 是 1-50 个碳原子的直链或带支链的烷基或链烯基。

8. 权利要求 7 的方法, 其中 R_2 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油烯基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基团的异构体、环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

9. 权利要求 8 的方法, 其中 R_2 是仲丁基。

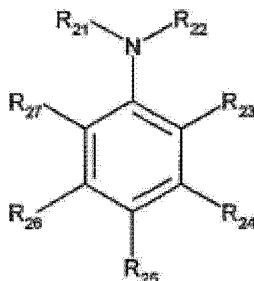
10. 权利要求 6 的方法, 其中所述硝基酚选自 2, 6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2, 4-二硝基-1-萘酚、2, 4, 6-三硝基苯酚(苦味酸)、2, 4-二硝基-6-甲基苯酚、2, 4-二硝基苯酚、2, 4-二硝基-6-仲丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、间-硝基-对-甲酚和 2, 6-二硝基-对-甲酚。

11. 权利要求 6 的方法, 其中(C)是具有以下结构式的稳定的受阻硝酰基化合物:



其中 R_4 和 R_7 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基以及 R_5 和 R_6 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基; X_1 和 X_2 (1) 独立地选自卤素、氰基、 COOR_7 、 $-\text{S}-\text{COR}_7$ 、 $-\text{OCOR}_7$ (其中 R_7 是烷基或芳基)、酰氨基、 $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、羰基、链烯基、或 1-15 个碳原子的烷基, 或者 (2) 一起与氮形成环状结构。

12. 权利要求 6 的方法, 其中(C)是具有以下结构的亚硝基苯胺:



其中

R_{21} 和 R_{22} 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_{21} 和 R_{22} 可以形成芳基、环烷基、多芳基或杂环的环;

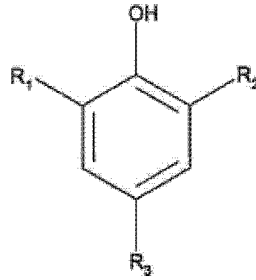
R_{23} 至 R_{27} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、 NR_{28} (R_{29})、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基, 或者任何两个相邻的 R 可以形成芳基、环烷基、多芳基或杂环的环, 只要 R_{23} 至 R_{27} 中至少之一必须是亚硝基即可; 和

R_{28} 和 R_{29} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。

13. 权利要求 6 的方法, 其中(D)选自 α -萘胺、硫代二芳基胺、对-苯二胺、邻-苯二胺、2, 4-二氨基二苯胺、环己基萘胺、多丁基胺、甲基苯胺、二苯基-对-苯二胺、苯基- β -萘胺、异丙氧基二苯胺、丁间醇醛- α -萘胺、对称的二- β -萘基-对-苯二胺、三甲基二氢化喹啉、二甲苯基胺、苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、二氨基苯酚、4-环己基氨基苯酚、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和 5-氨基-2-羟基甲苯。

14. 一种包含下列物质的组合的组合物:

(A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂：



其中

(1) R_2 选自氢和烃基；和

(2) R_1 和 R_3 独立地选自氢和 SO_3H ，只要 R_1 和 R_3 至少之一是 SO_3H 即可；

(B) 至少一种是硝基酚的抑制剂；

(C) 选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的抑制剂；和

(D) 胺。

15. 权利要求 14 的组合物，其中 R_2 是 1-50 个碳原子的直链或带支链的烷基或链烯基。

16. 权利要求 15 的组合物，其中 R_2 选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油烯基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基团的异构体、环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

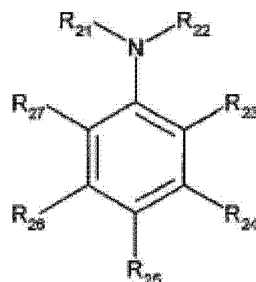
17. 权利要求 14 的组合物，其中所述硝基酚选自 2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、间-硝基-对-甲酚和 2,6-二硝基-对-甲酚。

18. 权利要求 14 的组合物，其中(C)是具有以下结构式的稳定的受阻硝酰基化合物：



其中 R_4 和 R_7 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基以及 R_5 和 R_6 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基； X_1 和 X_2 (1) 独立地选自卤素、氰基、 COOR_7 、 $-\text{S}-\text{COR}_7$ 、 $-\text{OCOR}_7$ (其中 R_7 是烷基或芳基)、酰氨基、 $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、羰基、链烯基、或 1-15 个碳原子的烷基，或者 (2) 一起与氮形成环状结构。

19. 权利要求 14 的组合物，其中(C)是具有以下结构的亚硝基苯胺：



其中

R_{21} 和 R_{22} 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_{21} 和 R_{22} 可以形成为芳基、环烷基、多芳基或杂环的环;

R_{23} 至 R_{27} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、 NR_{28} (R_{29})、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基, 或者任何两个相邻的 R 可以形成为芳基、环烷基、多芳基或杂环的环, 只要 R_{23} 至 R_{27} 中至少之一必须是亚硝基即可; 和

R_{28} 和 R_{29} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。

20. 权利要求 14 的组合物, 其中 (D) 选自 α -萘胺、硫代二芳基胺、对-苯二胺、邻-苯二胺、2,4-二氨基二苯胺、环己基萘胺、多丁基胺、甲基苯胺、二苯基-对-苯二胺、苯基- β -萘胺、异丙氧基二苯胺、丁间醇醛- α -萘胺、对称的二- β -萘基-对-苯二胺、三甲基二氢化喹啉、二甲苯基胺、苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、二氨基苯酚、4-环己基氨基苯酚、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚和 5-氨基-2-羟基甲苯。

作为聚合抑制剂的磺化酚与硝基酚

[0001] 本申请是申请日为 2005 年 7 月 20 日、申请号为 200580035501.2、发明名称为“作为聚合抑制剂的磺化酚与硝基酚”的中国专利申请的分案申请。

[0002] 我们要求 2004 年 9 月 28 日提出的题为“磺化酚聚合抑制剂”的美国临时申请 60/614,378 和 2004 年 11 月 29 日提出的题为“作为聚合抑制剂的磺化酚与硝基酚”的美国临时申请 60/631,241 在 35U. S. C., § 120 下的权益。

[0003] 发明背景

[0004] 1. 发明领域

[0005] 本发明涉及通过向烯键式不饱和单体中加入磺化酚与硝基酚组合而抑制该烯键式不饱和单体聚合。

[0006] 2. 相关技术描述

[0007] 许多烯属不饱和单体不理想地在它们的生产、加工、处理、储存和使用的各个阶段聚合。在它们的提纯过程中的聚合（例如热聚合）导致了单体的损失（即，收率降低）以及可能产生的任何焦油的粘度的增加。较高粘度焦油的加工和处理那么需要较高的温度和功（能源成本）来除去残留单体。

[0008] 聚合还可导致设备结垢，尤其在生产丙烯酸类单体的情况下。由于聚合物沉积在所使用的设备内或所使用的设备上，这种聚合引起了生产效率的损失。这些沉积物必须不时地去除，导致单体生产中的附加损失。

[0009] 已经提出了各种各样的化合物并将其用于抑制烯属不饱和单体的失控和不希望有的聚合。然而，这些化合物中的许多不是完全令人满意的。

[0010] US 专利 No. 2,867,672 公开了在釜内在苯乙烯主体的液面以上含有蒸汽空间的表面上以液体形式冷凝的不受抑制的苯乙烯的聚合可以通过用苯乙烯聚合抑制剂喷涂密封蒸汽空间的表面而减到最少。

[0011] US 专利 No. 4,086,147 公开了蒸馏容易聚合的乙烯基芳族化合物的方法，其包括在蒸馏系统中在包括间硝基对甲酚的聚合抑制剂的存在下让乙烯基芳族化合物接触高温。

[0012] US 专利 No. 4,468,343 公开了一种化合物和采用该化合物来防止乙烯基芳族化合物例如苯乙烯在加热过程中的聚合的方法。该组合物分别包括有效量的 2,6-二硝基-对甲酚和亚苯基二胺或 4-叔丁基儿茶酚，以便在氧的存在下用作聚合共抑制剂体系。

[0013] US 专利 No. 4,670,131 公开了通过抑制烯属化合物的聚合而控制用于含有烯属化合物的有机原料流的加工的设备的结垢，包括在大约 20ppb 到低于 1000ppb 的稳定自由基例如氮氧基（nitroxide）的存在下进行加工。

[0014] US 专利 No. 5,254,760 公开了由于至少一种稳定的硝酰基化合物与至少一种芳族硝基化合物的存在而抑制乙烯基芳族化合物例如苯乙烯在蒸馏或提纯过程中聚合的方法。

[0015] US 专利 No. 5,290,888 公开了一种用于稳定烯属不饱和单体或低聚物以免过早聚合的方法，其中将稳定量的 N-羟基取代的位阻胺加入到所述可聚合单体或低聚物中。该烯属不饱和单体或低聚物包括乙烯基单体或携带至少一个可聚合结构部分的低聚物。该 N-羟基取代的位阻胺据说抑制了液相和 / 或汽相中的过早聚合。

[0016] US 专利 No. 5, 446, 220 公开了抑制无氧加工系统中乙烯基芳族单体的聚合的方法。这些方法包括将 1 到大约 10, 000ppm 单体加入到二硝基苯酚化合物、羟胺化合物和亚苯基二胺化合物的结合物中。优选地, 2- 仲丁基 -4, 6- 二硝基苯酚或 4, 6- 二硝基 - 邻甲酚与双 - (羟丙基) 羟胺和 N, N' - 二仲丁基 - 对亚苯基二胺结合使用。

[0017] US 专利 No. 5, 545, 786 公开了硝酰基抑制剂与一些氧结合减少了乙烯基芳族单体在此类单体的生产过程中的过早聚合。还披露, 即使少量的空气与硝酰基抑制剂结合使用也导致所述单体的抑制时间大大延长。

[0018] US 专利 No. 5, 932, 735 披露, 1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -4- 羟基哌啶的选择衍生物可有效作为抑制剂, 以防止丙烯酸和甲基丙烯酸、它们的酯、它们的酰胺、乙酸乙烯酯和丙烯腈在水的存在下的过早聚合。

[0019] US 专利 No. 6, 143, 205 公开了用于抑制单体过早聚合的一种混合物, 它含有 (A) 含乙烯基的单体和 (B) 有效量的 (i) 基于总混合物 (B) 的 0.05 到 4.5wt% 的至少一种在 α 碳原子上不携带氢原子的仲胺的 N- 氧基化合物和 (ii) 基于总混合物 (B) 的 99.95 到 95.5wt% 的至少一种硝基化合物的混合物。

[0020] 俄罗斯专利 1, 027, 150 ; 1, 139, 722 ; 和 1, 558, 888 公开了在通常操作条件下减少聚合物形成 (真正的抑制剂), 但在紧急原料切断情况下不保护该系统, 即, 没有阻滞效果。

[0021] 以上文献全面引入本文供参考。

[0022] 发明概述

[0023] 按照本发明, 已经发现包含磺化酚的抑制体系, 在与硝基酚如 2, 4- 二硝基 - 邻 - 仲丁基苯酚 (DNBP) 一起使用时, 是阻止烯键式不饱和单体、尤其是乙烯基芳族化合物聚合的优秀抑制剂和阻滞剂。任选地, 该抑制剂体系可以与硝酰基型化合物或亚硝基苯胺和胺结合使用。

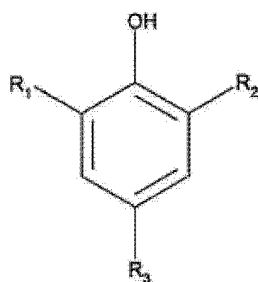
[0024] 本发明的一个优点在于可以在 DNBP 制造过程中生产磺化酚。由于 DNBP 是所要求的抑制剂共混物的优选第二组分, 所以在同一过程中可以同时制成两种组分。因此, 通过在相同位置和同一过程中制备两种组分可以简化生产。这提供经济性优点, 可以在已经存在的工艺中低成本地制备所述物质而无需资本投资。从消费者的观点来看, 由于所要求的抑制剂共混物的低制造成本 (低价格) 和出色性能而认识到经济性优点。后者导致低的抑制剂消耗和低的聚合物产量 (make)。

[0025] 因而本发明的目的在于开发极其有效和便宜的具有优秀的真正抑制剂和阻滞剂能力的聚合抑制剂共混物。

[0026] 这一目的以及其他目的通过本发明实现, 其涉及抑制烯键式不饱和单体过早聚合以及聚合物生长的方法, 该方法包括向所述单体中加入有效量的下列物质的组合

[0027] (A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂:

[0028]



[0029] 其中

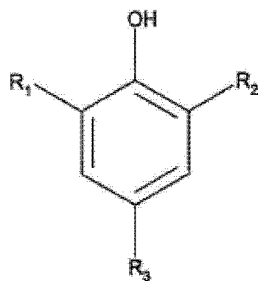
[0030] (1) R₂ 选自氢和烃基 ;和

[0031] (2) R₁ 和 R₃ 独立地选自氢和 SO₃H, 只要 R₁ 和 R₃ 至少之一是 SO₃H 即可 ;以及

[0032] (B) 至少一种是硝基酚的抑制剂。

[0033] 在优选的实施方案中, 本发明涉及抑制烯键式不饱和单体过早聚合以及聚合物生长的方法, 该方法包括向所述单体中加入有效量的下列物质的组合

[0034]



[0035] (A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂 :

[0036] 其中

[0037] (1) R₂ 选自氢和烃基 ;和

[0038] (2) R₁ 和 R₃ 独立地选自氢和 SO₃H, 只要 R₁ 和 R₃ 至少之一是 SO₃H 即可 ;

[0039] (B) 至少一种是硝基酚的抑制剂 ;

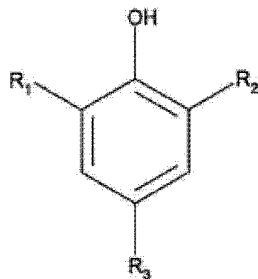
[0040] (C) 至少一种选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的抑制剂 ;以及

[0041] (D) 至少一种胺。

[0042] 另一方面, 本发明涉及包含下列物质的组合的组合物

[0043] (A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂 :

[0044]



[0045] 其中

[0046] (1) R₂ 选自氢和烃基 ;和

[0047] (2) R₁ 和 R₃ 独立地选自氢和 SO₃H, 只要 R₁ 和 R₃ 至少之一是 SO₃H 即可 ;

[0048] (B) 至少一种是硝基酚的抑制剂 ;

[0049] (C) 至少一种选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的抑制剂 ; 以及

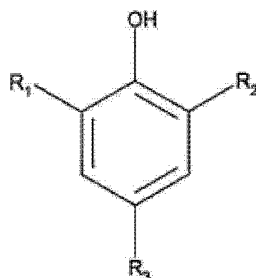
[0050] (D) 至少一种胺。

[0051] 优选实施方案的描述

[0052] 如上所述, 本发明涉及包含下列物质的组合的抑制体系

[0053] (A) 至少一种是下式的磺化酚的抑制剂 :

[0054]



[0055] 其中

[0056] (1) R_2 选自氢和烃基 ; 和

[0057] (2) R_1 和 R_3 独立地选自氢和 SO_3H , 只要 R_1 和 R_3 至少之一是 SO_3H 即可 ;

[0058] (B) 至少一种是硝基酚的抑制剂。

[0059] 在优选的实施方案中, 所述抑制体系进一步包含至少一种胺和至少一种选自硝酰基化合物和亚硝基苯胺的另外的抑制剂。

[0060] 在 R_2 是烃基的情况下, 其优选是具有 1-50 个碳原子、更优选 1-18 个碳原子的直链或带支链的烷基或链烯基, 其中包括但是不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油烯基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基团的异构体(如异丙基、仲丁基、新戊基等)等等 ; 或环状烷基, 如环戊基、环己基、环庚基、环辛基和环十二烷基。

[0061] 可以用于本发明实践中的硝基酚包括但是不限于 2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、间-硝基-对-甲酚、2,6-二硝基-对-甲酚等等。优选 2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚。

[0062] 在本发明的抑制体系包含属于硝酰基化合物的额外抑制剂的情况下, 该硝酰基化合物优选是具有以下结构式的稳定的受阻硝酰基化合物

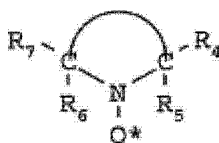
[0063]



[0064] 其中 R_1 和 R_7 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基以及 R_5 和 R_6 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基 ; X_1 和 X_2 (1) 独立地选自卤素、氰基、 COOR_{10} 、 $-\text{S}-\text{COR}_{10}$ 、 $-\text{OCOR}_{10}$ (其中 R_{10} 是烷基或芳基)、酰氨基、 $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ 、羰基、链烯基、或 1-15 个碳原子的烷基, 或者 (2) 一起与氮形成环状结构。

[0065] 在特别优选的实施方案中,所述稳定的受阻硝酰基化合物具有以下结构式:

[0066]



[0067] 其中, R_4 和 R_7 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基以及 R_5 和 R_6 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基, 以及该

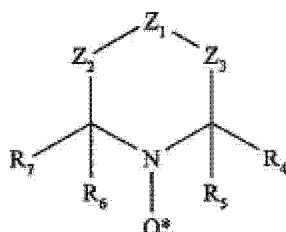
[0068]



[0069] 部分表示形成 5 元、6 元或 7 元杂环所需的原子。

[0070] 因此,可以用于本发明实践中的几类环状氮氧化物 (nitroxide) 之一可以由以下结构式表示:

[0071]

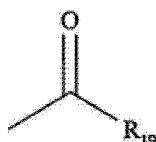


[0072] 其中 Z_1 、 Z_2 和 Z_3 独立地选自氧、硫、仲胺、叔胺、各种氧化态的磷、以及取代的或未取代的碳原子, 如 $>CH_2$ 、 $>CHCH_3$ 、 $>C=O$ 、 $>C(CH_3)_2$ 、 $>CHBr$ 、 $>CHCl$ 、 $>CHI$ 、 $>CHF$ 、 $>CHOH$ 、 $>CHCN$ 、 $>C(OH)CN$ 、 $>CHCOOH$ 、 $>CHCOOCH_3$ 、 $>CHCOOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOCH_3$ 、 $>C(OH)CHOHC_2H_5$ 、 $>CR_8OR_9$ 、 $>CHNR_8R_9$ 、 $>CCONR_8R_9$ 、 $>C=NOH$ 、 $>C=CH-C_6H_5$ 、 $>CF_2$ 、 $>CCl_2$ 、 $>CBr_2$ 、 $>Cl_2$ 、 $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ 等, 其中 R_8 和 R_9 独立地选自氢、烷基、芳基和酰基而 R_{13} 、 R_{14} 和 R_{15} 独立地选自未共享电子、烷基、芳基、 $=O$ 、 OR_{16} 和 $NR_{17}R_{18}$, 其中 R_{16} 、 R_{17} 和 R_{18} 独立地选自氢、烷基和芳基。在 R_8 和 / 或 R_9 是烷基的情况下, 优选它们是低级烷基 (即具有 1-5 个碳原子的烷基, 如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及其异构体)。

[0073] 在 R_8 和 / 或 R_9 是芳基的情况下, 优选它们是 6-10 个碳原子的芳基, 如苯基或萘基, 另外它们可以被非干扰取代基如低级烷基、卤素等取代。

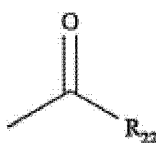
[0074] 在 R_8 和 / 或 R_9 是酰基的情况下, 优选它们是以下结构的酰基

[0075]



[0076] 其中 R_{19} 是烷基、芳基、 OR_{20} 或 $NR_{20}R_{21}$, 其中 R_{20} 和 R_{21} 是烷基、芳基或

[0077]

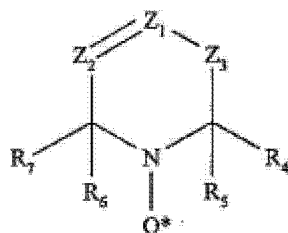


[0078] 其中 R_{22} 是烷基或芳基。在 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 或 R_{22} 是烷基的情况下, 它们优选是 1-15 个

碳原子的烷基,更优选是如上所述的 1-5 个碳原子的低级烷基。在 R_{19} 、 R_{20} 、 R_{21} 或 R_{22} 是芳基的情况下,它们优选是如上所述的 6-10 个碳原子的芳基。

[0079] 可以用于本发明实践的几类环状氮氧化物中的另一类可以由以下结构式表示:

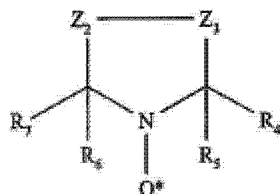
[0080]



[0081] 其中可以相同或不同的 Z_1 和 Z_2 是氮或者取代的或未取代的碳原子,如 $=C(H)-$ 、 $=C(CH_3)-$ 、 $=C(COOH)-$ 、 $=C(COOCH_3)-$ 、 $=C(COOC_2H_5)-$ 、 $=C(OH)-$ 、 $=C(CN)-$ 、 $=C(NR_8R_9)-$ 、 $=C(CONR_8R_9)-$ 等,以及其中 Z_3 、 R_8 和 R_9 如上所述。

[0082] 用于本发明实践的环状氮氧化物还可以衍生自 5 元环。这些化合物具有以下结构:

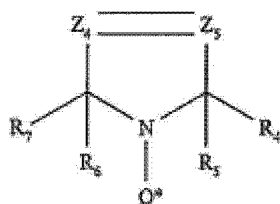
[0083]



[0084] 其中可以相同或不同的 Z_2 和 Z_3 是硫、氧、仲胺、叔胺、各种氧化态的磷、或者取代的或未取代的碳原子,如 $>CH_2$ 、 $>CHCH_3$ 、 $>C=O$ 、 $>C(CH_3)_2$ 、 $>CHBr$ 、 $>CHCl$ 、 $>CHI$ 、 $>CHF$ 、 $>CHOH$ 、 $>CHCN$ 、 $>C(OH)CN$ 、 $>CHCOOH$ 、 $>CHCOOCH_3$ 、 $>CHCOOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOCH_3$ 、 $>C(OH)CHOHC_2H_5$ 、 $>CR_8OR_9$ 、 $>CHNR_8R_9$ 、 $>CCONR_8R_9$ 、 $>C=NOH$ 、 $>C=CH-C_6H_5$ 、 CF_2 、 CCl_2 、 CBr_2 、 Cl_2 、 $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ 等,其中该几个 R 基团如上所述。

[0085] 用于本发明实践的环状氮氧化物还可以具有以下结构:

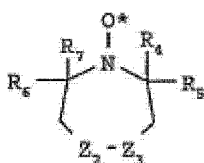
[0086]



[0087] 其中可以相同或不同的 Z_4 和 Z_5 是氮或者取代的或未取代的碳原子,如 $=C(H)-$ 、 $=C(CH_3)-$ 、 $=C(COOH)-$ 、 $=C(COOCH_3)-$ 、 $=C(COOC_2H_5)-$ 、 $=C(OH)-$ 、 $=C(CN)-$ 、 $=C(NR_8R_9)-$ 、 $=C(CONR_8R_9)-$ 等,其中 R_8 和 R_9 如上所述。

[0088] 可用于本发明实践的的另一类环状氮氧化物具有以下结构:

[0089]



[0090] 其中可以相同或不同的 Z_2 和 Z_3 是硫、氧、仲胺、叔胺、或者取代的或未取代的碳原子，如 $>CH_2$ 、 $>CHCH_3$ 、 $>C=O$ 、 $>C(CH_3)_2$ 、 $>CHBr$ 、 $>CHCl$ 、 $>CHI$ 、 $>CHF$ 、 $>CHOH$ 、 $>CHCN$ 、 $>C(OH)CN$ 、 $>CHCOOH$ 、 $>CHCOOCH_3$ 、 $>CHCOOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOC_2H_5$ 、 $>C(OH)COOCH_3$ 、 $>C(OH)CHOHC_2H_5$ 、 $>CHNR_8R_9$ 、 $>CCONR_8R_9$ 、 $>CR_8OR_9$ 、 $>C=NOH$ 、 $>C=CH-C_6H_5$ 、 CF_2 、 CCl_2 、 CBr_2 、 Cl_2 、 $>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$ 等，其中该几个 R 基团如上所述。

[0091] 此外，两个或多个硝酰基可以存在于同一分子中，例如是通过连接基团 E 经由一个或多个 Z 型结构部分连接，如 US 专利 No. 5, 254, 760 中所述那样，其在此引入供参考。

[0092] 如上所述，对于以上所有的硝酰基结构， R_4 和 R_7 独立地选自氢、烷基和杂原子取代的烷基而 R_5 和 R_6 独立地选自烷基和杂原子取代的烷基。该烷基（或杂原子取代的烷基） R_4 至 R_7 可以相同或不同以及优选含 1-15 个碳原子，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，以及它们的异构体如叔丁基、2-乙基己基等。更优选 R_4 至 R_7 独立地选自 1-5 个碳原子的低级烷基（或杂原子取代的低级烷基）（如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基或其异构体）。存在杂原子取代基的情况下，它们例如可以包括卤素、氧、硫、氮等。最优选 R_4 至 R_7 全都是甲基。

[0093] 可以在本发明实践中与氢供体或电子受体结合使用的合适的氮氧基自由基化合物的实例包括但是不限于：

[0094] N, N- 二叔丁基氮氧化物；

[0095] N, N- 二叔戊基氮氧化物；

[0096] N- 叔丁基 -2- 甲基 -1- 苯基 - 丙基氮氧化物；

[0097] N- 叔丁基 -1- 二乙基膦酰基 -2, 2- 二甲基丙基氮氧化物；

[0098] 2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0099] 4- 氨基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0100] 4- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0101] 4- 氧代 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0102] 4- 二甲基氨基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0103] 4- 乙酰氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0104] 2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物；

[0105] 3- 氨基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物；

[0106] 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1- 氧杂 -3- 氮杂环戊基 -3- 氧化物；

[0107] 2, 2, 4, 4- 四甲基 -1- 氧杂 -3- 吡咯烷基 -1- 氧 -3- 羧酸；

[0108] 2, 2, 3, 3, 5, 5, 6, 6- 八甲基 -1, 4- 二氮杂环己基 -1, 4- 二氧化物；

[0109] 4- 溴 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0110] 4- 氯 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0111] 4- 碘 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0112] 4- 氟 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0113] 4- 氰基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0114] 4- 羧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0115] 4- 甲酯基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

[0116] 4- 乙酯基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物；

- [0117] 4- 氰基 -4- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物 ;
- [0118] 4- 甲基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物 ;
- [0119] 4- 乙酯基 -4- 羟基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物 ;
- [0120] 4- 羟基 -4-(1- 羟丙基) -2, 2, 6, 6- 四甲基 - 哌啶氧化物 ;
- [0121] 4- 甲基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0122] 4- 羧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0123] 4- 甲酯基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0124] 4- 乙酯基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0125] 4- 氨基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0126] 4- 酰氨基 -2, 2, 6, 6- 四甲基 -1, 2, 5, 6- 四氢吡啶 -1- 氧化物 ;
- [0127] 3, 4- 二酮基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0128] 3- 酮 -4- 肟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0129] 3- 酮 -4- 苄叉基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0130] 3- 酮 -4, 4- 二溴 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0131] 2, 2, 3, 3, 5, 5- 六甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0132] 3- 酰亚胺基 (carboximido) -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0133] 3- 肟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0134] 3- 羟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0135] 3- 氰基 -3- 羟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0136] 3- 甲酯基 -3- 羟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0137] 3- 乙酯基 -3- 羟基 -2, 2, 5, 5- 四甲基吡咯烷氧化物 ;
- [0138] 2, 2, 5, 5- 四甲基 -3- 甲酰氨基 -2, 5- 二氢吡咯 -1- 氧化物 ;
- [0139] 2, 2, 5, 5- 四甲基 -3- 氨基 -2, 5- 二氢吡咯 -1- 氧化物 ;
- [0140] 2, 2, 5, 5- 四甲基 -3- 乙酯基 -2, 5- 二氢吡咯 -1- 氧化物 ;
- [0141] 2, 2, 5, 5- 四甲基 -3- 氰基 -2, 5- 二氢吡咯 -1- 氧化物 ;
- [0142] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 丁二酸酯 ;
- [0143] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 己二酸酯 ;
- [0144] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 癸二酸酯 ;
- [0145] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 正丁基丙二酸酯 ;
- [0146] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 邻苯二甲酸酯 ;
- [0147] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 间苯二甲酸酯 ;
- [0148] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 对苯二甲酸酯 ;
- [0149] 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 六氢对苯二甲酸酯 ;
- [0150] N, N' - 双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) 己二酰二胺 ;
- [0151] N-(1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) - 己内酰胺 ;
- [0152] N-(1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基) - 十二烷基丁二酰亚胺 ;
- [0153] 2, 4, 6- 三 -[N- 丁基 -N-(1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -4- 基)] -s- 三嗪 ;
- [0154] 4, 4' - 亚乙基双 (1- 氧基 -2, 2, 6, 6- 四甲基哌啶 -3- 酮) ; 等等。
- [0155] 用于本文时, 缩写 TEMPO 表示 2, 2, 6, 6- 四甲基 -1- 哌啶氧化物。因而, 4- 氮

基-TEMPO 是 4-氨基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物;4-羟基-TEMPO 是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物(现有技术中也称作 HTEMPO);4-氧代-TEMPO 是 4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧化物;等等。

[0156] 优选用于本发明实践的组合中的一种成分是 4-氨基-TEMPO、4-氧代-TEMPO、4-羟基-TEMPO 或 TEMPO。

[0157] 也可使用上述两种或多种(如 4-氨基-TEMPO 和 4-氧代-TEMPO)的共混物。

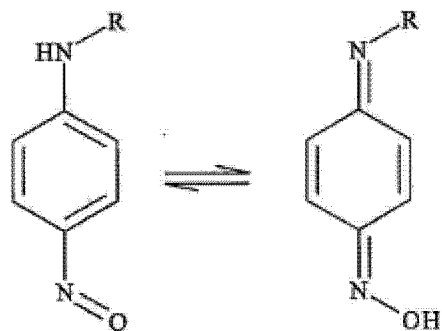
[0158] 所述适合的氮氧基自由基化合物可以通过已知方法制备。(例如参见 US 专利 Nos. 3,163,677 ;3,334,103 ;3,372,182 ;3,422,144 ;3,494,930 ;3,502,692 ;3,873,564 ;3,966,711 ;和 4,665,185 ;它们在此引入供参考。)它们适于在宽范围的温度下使用,然而对于通过本发明方法稳定的烯键式不饱和单体,所用的蒸馏温度通常是约 60°C - 约 180°C,优选约 70°C - 约 165°C,以及更优选约 80°C - 约 150°C。所述蒸馏通常在约 10- 约 1,200mmHg 的绝对压力下进行。

[0159] 在本发明的抑制体系包含属于亚硝基苯胺的额外抑制剂的情况下,它可以是 N-亚硝基苯胺或 C-亚硝基苯胺。优选地,所述亚硝基苯胺化合物是 C-亚硝基苯胺。

[0160] C-亚硝基苯胺化合物可以按照用于芳族胺类的 C-亚硝化的任意典型方式通过相应苯胺的 C-亚硝化来制备。例如,胺与冷亚硝酸的反应产生 N-亚硝基化合物,它在过量盐酸的影响下重排成对亚硝基苯胺。在一些情况下,更适宜的是,通过无水条件下在过量氯化氢的存在下于甲醇溶液中进行反应而在一个步骤中进行亚硝化和重排。该工艺在 US 专利 No. 2,046,356 中得到描述。

[0161] 本领域技术人员将会明白的是,亚硝基苯胺衍生物被理解为互变异构成醌亚胺衍生物,即:

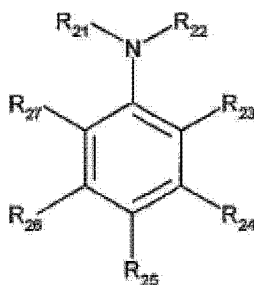
[0162]



[0163] 例如参见 Sidgwick, N.V., The Organic Chemistry of Nitrogen, 第三版, Clarendon Press, Oxford, 1966。因而,两种形式都可以存在,尤其是在高温下的溶液中,并且可以预计有助于这些化合物的抑制活性。

[0164] 可以用于本发明实践的亚硝基苯胺优选具有以下结构:

[0165]



[0166] 其中

[0167] R_{21} 和 R_{22} 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_{21} 和 R_{22} 可以形成为芳基、环烷基、多芳基或杂环的环;

[0168] R_{23} 至 R_{27} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基、羟基、烷氧基、酰氧基、 NR_{28} (R_{29})、硝基、亚硝基、卤素和磺酰基, 或者任何两个相邻的 R 可以形成为芳基、环烷基、多芳基或杂环的环, 只要 R_{23} 至 R_{27} 中至少之一必须是亚硝基即可; 和

[0169] R_{28} 和 R_{29} 独立地选自氢、烷基、芳基、酰基和亚硝基。优选 R_{28} 是氢和 R_{29} 是烷基。

[0170] 在本发明的抑制体系包含属于胺的额外抑制剂的情况下, 所述胺可以是伯胺、仲胺或叔胺, 以及可以包含烷基、芳基或其组合。所述胺包括但是不限于 α -萘胺、硫代二芳基胺、对-苯二胺、邻-苯二胺、2,4-二氨基二苯胺、环己基萘胺、多丁基胺 (polybutyl amine)、甲基苯胺、二苯基-对-苯二胺、苯基- β -萘胺、异丙氧基二苯胺、丁间醇醛- α -萘胺、对称的二- β -萘基-对-苯二胺、三甲基二氢化喹啉、二甲苯基胺、苯基- α -萘胺、苯基- β -萘胺、二氨基苯酚、4-环己基氨基苯酚、对-氨基苯酚、邻-氨基苯酚、5-氨基-2-羟基甲苯等。

[0171] 所述烯键式不饱和单体(它的过早聚合以及聚合物生长是本发明的目的)可以在其生产、储存和/或分配过程中不希望的聚合和/或聚合物生长成为问题的任何这种单体。属于将受益于本发明实践的那些单体的是: 苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、多乙烯基苯、烷基化的苯乙烯、2-乙烯基吡啶、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。

[0172] 烯键式不饱和单体不必因抑制剂的存在而无限期地稳定, 尤其是当单体如在蒸馏中那样加热时, 而是只要 A) 在静态系统中的聚合和/或聚合物生长开始之前它们可以进行加热的时间具有可测得的增长, B) 在恒温下制备的聚合物量在动态系统中随时间保持不变, 和/或 C) 聚合物生长速率显著低于生长抑制体系不存在时的情况, 可以认为它们得以稳定化。

[0173] 本领域技术人员了解的是, 需要的话, 在本发明实践中也可以包括自由基清除剂。例如, 如同 US 专利 Nos. 5, 545, 782 和 5, 545, 786 中所公开的那样可以添加空气或 O_2 , 同样可以添加 US 专利 No. 5, 254, 760 中公开的芳族硝基化合物, 具有至少一个可转移氢的二取代的苯化合物, 例如醌衍生物, 如在欧洲专利申请 0 765 856 A1 中公开的氢醌的单甲基醚, WO 98/25872 中公开的铁化合物, 以及本领域技术人员公知的其他抑制剂如酚类和某些无机盐。

[0174] 可以将所述聚合抑制剂引入到用任何常规方法保护的单体中。它们例如可以通过任何适当的方法刚好在所需应用位置的上游作为合适溶剂中的浓溶液添加。另外, 可以将

各抑制组分分别顺着进料装置和 / 或通过单独的多重入口点注入到蒸馏设备组中, 只要该抑制组合物有效分布即可。由于抑制剂在蒸馏操作过程中逐渐被消耗, 所以通常有利的是, 通过在蒸馏工艺过程中添加抑制剂而在蒸馏装置中保持其适当含量。添加抑制剂可以以一般连续方式进行或间歇进行, 以便保持抑制剂浓度在最低要求水平以上。

[0175] 总的抑制剂浓度根据使用条件相对得以抑制的单体应当是约 1- 约 2000ppm ; 优选约 5- 约 1000ppm。

[0176] 第一组分(A) 与第二组分(B) 的比例以两种组分的总量计是约 1-100wt%A: 约 99-0wt%B ; 优选约 25-75wt%A: 约 75-25wt%B ; 更优选约 50-75wt%A: 约 50-25wt%B。

[0177] 本发明的优点和重要特征从以下实施例中将会更明显。

实施例

[0178] 实施例 1

[0179] 将浓 H_2SO_4 (280g, 2.8mol) 放在装有机械搅拌器、热电偶、加热套、冷凝器和塑料管的 1L 烧瓶中。将该酸预热到 40°C 并通过塑料管足够快地加入 300g 邻-仲丁基苯酚(OSBP) (2mol) 以加热体系至 82°C。40°C 的初始温度在 40 分钟后达到 82°C。此后, 必须加热该反应混合物以保持 82°C 的温度。加入花费 1 小时 45 分钟。将产物磺化 OSBP(SOSBP) 在 DNBP 存在下用于抑制剂性能测试。

[0180] 实施例 2

[0181] 在用 UV 分光光度法监控的连续动态再沸器试验中测试该材料的苯乙烯抑制剂和阻滞剂性能。按照该试验, 将所述抑制剂加入到预先通过蒸馏从中除去叔丁基儿茶酚(TBC) 的苯乙烯单体中。将该苯乙烯(180g) 装入烧瓶中, 该烧瓶浸入油浴中。苯乙烯的温度通常是 116°C。试验过程中, 以 3g/min 的速率将新鲜进料送入烧瓶中, 同时, 以相同速率使物料从烧瓶中放出。持续该稳定阶段直至平衡。对于进料中断阶段, 停止进料和放料。在稳定阶段每小时取出样品, 在进料中断阶段每 5-10 分钟取出样品。

[0182] 在 5 小时稳定阶段之后, 在 50ppm/100ppm SOSBP/DNBP 浓度下, 测得 0.0007% 聚合物, 而 1.5 小时进料中断得到 0.024% 聚合物。

[0183] 实施例 3

[0184] 250ppm/285ppm/250ppm 浓度的 SOSBP/NMP/DNBP 的连续动态再沸器试验在稳定阶段中得到 0.0039% 聚合物以及在 2 小时进料中断后得到 0.25% 聚合物。加入 NMP (1-甲基-2-吡咯烷酮) 中和酸性的 SOSBP。

[0185] 实施例 4

[0186] 250ppm/250ppm 浓度的 SOSBP/DNBP 的连续动态再沸器试验在 5 小时稳定阶段中得到 0.0004% 聚合物以及在 2 小时进料中断后得到 0.025% 聚合物。

[0187] 实施例 5

[0188] 100ppm/250ppm/170ppm/250ppm 浓度的 N, N-二乙基-4-亚硝基苯胺/SOSBP/NMP/DNBP 的连续动态再沸器试验在 5 小时稳定阶段中得到 0.0038% 聚合物以及在 2 小时进料中断后得到 0.315% 聚合物。

[0189] 实施例 6

[0190] 100ppm/250ppm/187ppm/250ppm 浓度的 4-氧代-TEMPO/SOSBP/NMP/DNBP 的连续

动态再沸器试验在 5 小时稳定阶段中得到 0.0004% 聚合物以及在 2 小时进料中断后得到 0.016% 聚合物。

[0191] 实施例 7

[0192] 仅有 500ppm 浓度的 DNBP 的连续动态再沸器试验在稳定阶段中得到 0.11% 聚合物以及在 2 小时进料中断后得到 1.18% 聚合物。

[0193] 鉴于在不脱离本发明的原则的情况下可以进行许多变化和修改,对于本发明保护范围的理解,应当参照所附权利要求。