



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월20일

(11) 등록번호 10-2616836

(24) 등록일자 2023년12월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 15/30 (2006.01) C07C 7/20 (2006.01)(52) CPC특허분류
C09K 15/30 (2013.01)
C07C 7/20 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7031676

(22) 출원일자(국제) 2016년04월19일

심사청구일자 2021년04월09일

(85) 번역문제출일자 2017년10월31일

(65) 공개번호 10-2017-0138455

(43) 공개일자 2017년12월15일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/028239

(87) 국제공개번호 WO 2016/172076

국제공개일자 2016년10월27일

(30) 우선권주장

62/150,022 2015년04월20일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP03251550 A

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 13 항

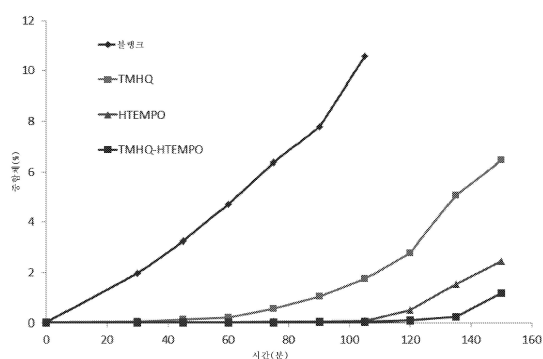
심사관 : 박수정

(54) 발명의 명칭 불포화 단량체에 대한 방오제로서의 입체 장애 하이드로퀴논

(57) 요약

본 발명은 일반적으로 불포화 화합물, 특히 비닐 단량체의 라디칼 중합에 의해 야기된 파울링을 방지하기 위한 화합물 및 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 공정 설비의 파울링을 발생시키고, 비닐 단량체 생성물을 조기에 소모하는 중합을 저해하기 위한 장애 하이드로퀴논의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US07943809 B2

US05728872 A

US02810651 A1

JP47008525 B2*

JP2003515575 A*

JP2002020327 A

JP09124713 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

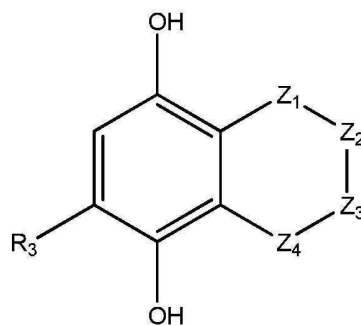
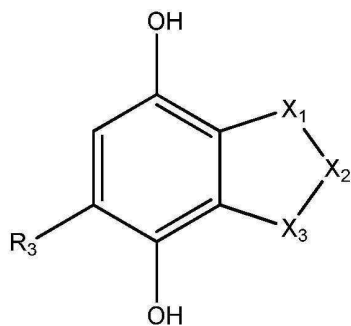
청구항 1

탄화수소 생성물을 유효량의 하기 화학식 2 또는 하기 화학식 3의 하이드로퀴논 화합물과 접촉시키는 단계를 포함하는, 불포화 탄소-탄소 결합을 가지는 탄화수소를 함유하는 탄화수소 생성물의 리파이닝(refining), 수송 또는 저장 동안 중합을 저해하는 방법으로서,

상기 하이드로퀴논 화합물은 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 탄화수소의 중합을 저해하고, 상기 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 상기 탄화수소는 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 스타이렌, 뷰타다이엔, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 방법:

[화학식 2]

[화학식 3]



식 중,

X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-N(R_4)-$ 또는 $-C(H)(R_4)-$ 이고, X_1 , X_2 및 X_3 중 적어도 1개는 $-C(H)(R_4)-$ 이고;

Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-N(R_4)-$ 또는 $-C(H)(R_4)-$ 이고, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 중 적어도 2개는 $-C(H)(R_4)-$ 이고;

R_3 은 수소, 알킬, 아릴 또는 헤테로사이클로이고;

R_4 는 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 헤테로사이클로이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 화합물은 화학식 2의 구조를 갖는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 화합물은 화학식 3의 구조를 갖는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 알킬인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 메틸, 에틸, 프로필 또는 뷰틸인, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R_3 은 메틸인, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 불포화 탄소-탄소 결합을 갖는 상기 탄화수소는 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 뷰타다이엔, 또는 이들의 조합물을 함유하는, 방법.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 제조, 정제 또는 저장 공정 동안 불포화 화합물의 중합을 안정화시키고 저해하는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 1차 분별화 공정, 경질 유분(light ends) 분별화, 비방향족 할로겐화 비닐 분별화, 공정 가스 압축, 뷰타다이엔 추출, 프로판 탈수소화, 디젤 및 휘발유 연료 안정화, 올레핀 복분해, 스타이렌 정제, 하이드록시하이드로카본 정제에서 불포화 화합물의 중합을 안정화시키고 저해하거나, 에틸렌계 불포화 종을 포함하는 수지 및 조성물의 중합을 지연시키는, 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 공정은 뷰타다이엔 추출 또는 스타이렌 정제인, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 탄화수소 생성물을 화학식 2 또는 3의 하이드로퀴논과 조합하여 나이트록사이드 화합물과 접촉시키는 단계를 추가로 포함하며; 상기 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물인, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물인, 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 상기 나이트록사이드 화합물은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드를 포함하는, 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 기술에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 2015년 4월 20일에 출원된 미국 특허 출원 제62/150,022호(이의 개시내용은 본 명세서에 그 전문이 참고로 포함됨)의 우선권을 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 일반적으로 불포화 화합물, 특히 비닐 단량체의 유리 라디칼 중합을 저해하기 위한 화합물 및 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 불포화 화합물, 예컨대 탄화수소 스트림의 구성성분인 비닐 단량체의 중합을 저해하기 위한 입체 장애 하이드로퀴논 화합물의 용도에 관한 것이다.

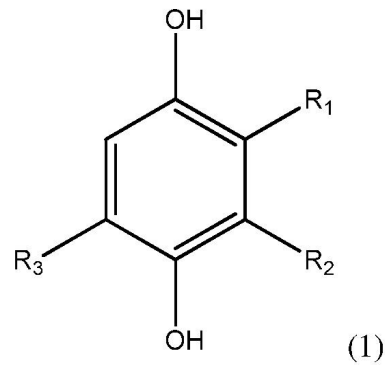
배경 기술

[0005] 불포화 화합물, 특히 비닐 단량체는 이의 제조, 가공, 취급, 저장 및 사용의 다양한 단계에서 바람직하지 않게 중합될 수 있다. 비닐 단량체는 중합 프로모터의 부재 하에서도 승온에서 자가 개시 중합을 겪을 수 있다. 따라서, 원치 않는 열 중합은 비닐 단량체의 정제 동안 및 갑작스런 공정 중단(shutdown) 동안 문제가 될 수 있다. 귀중한 단량체 최종 생성물이 원치 않는 부반응에서 소모되므로 원치 않는 중합은 생성물을 소실시킨다. 더구나, 원치않는 중합은 공정 설비에서 중합체 오염원의 침전 및 침착을 발생시켜서 제조 효율을 감소시킨다. 원치않는 중합이 효율적으로 제어되지 않으면, 공정 설비의 이 파울링(fouling)은 물리적 방법에 의해 원치 않는 중합체를 제거하도록 공정의 중단을 필요로 할 수 있다. 이 문제점은 비닐 방향족 단량체의 제조 및 정제 동안 특히 극심하다.

[0006] 원치않는 중합체의 형성을 방지하면서 공정 설비를 보호하기 위해, 현재 사용하는 주요 생성물은 효과적인 저가의 다이나이트로페놀(DNP)이다. 시장에서의 DNP 항중합체의 프로토타입은 2,4-다이나이트로-*sec*-뷰틸페놀(DNBP)이다. 이것은 매우 효율적인 항중합체(antipolymerant)이다. 그러나, DNBP는, 상기 항중합체의 사용을 완전히 제거하고자 하는 궁극적인 목적으로, 고도로 규제되는, 매우 독성이고 공지된 환경적 위험이다. 주된 예는 유럽의 REACH 법률이다. 또 다른 균등하게 상당한 단점은 DNP 화합물이 소각 동안 NOx 배출물을 방출한다는 것이다. 이 단점의 결과로서, 중합을 감소시키는 데 DNBP로서 효율적이고 더욱 안전하고 환경 친화적인 항중합체 화합물이 필요하다.

발명의 내용

[0007] 본 발명은 불포화 탄화수소를 함유하는 탄화수소 스트림의 가공, 수송 또는 저장 동안 원치않는 중합 및 설비의 후속하는 파울링을 완화하는 방법을 공개하고, 이로써 상기 스트림은 유효량의 하기 화학식 1의 하이드로퀴논 화합물과 접촉한다:



[0008]

[0009] 식 중, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 헤테로사이클로이거나, R_1 및 R_2 는, 이들이 부착된 탄소와 함께, 5원 또는 6원 융합 사이클로, 아릴, 헤테로사이클로 또는 헤테로아릴 고리를 형성하고; R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 2개는 수소 이외의 것이다.

[0010] 다른 목적 및 특징은 부분적으로 명확하고 부분적으로 이하 기재될 것이다.

도면의 간단한 설명

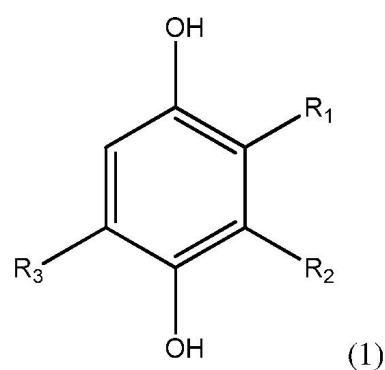
[0011] 도 1은 2,3,5-트라이메틸 하이드로퀴논(TMHQ), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐옥시(HTEMPO), 및 TMHQ와 HTEMPO의 조합을 포함하는 다양한 중합 저해제에 대한 시간에 대한 형성된 중합체 백분율의 그래프이다.

대응 참조 부호는 도면에 걸쳐 대응 부품을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명은 불포화 탄소-탄소 결합의 조기 중합의 경향이 있는 스타이렌, 아크릴산 및 이의 에스터, 메타크릴산 및 이의 에스터, 및 아크릴아마이드와 같은 불포화 화합물의 중합을 저해하기 위한 입체 장애 하이드로퀴논 화합물의 사용의 방법에 관한 것이다. 불포화 화합물은 유효량의 화학식 1의 하이드로퀴논 화합물과 접촉한다. 불포화 화합물은 높은 중합 반응성 속도를 가져서, 이것은 통상적인 가공 조건 하에 용이하게 중합한다. 불포화 화합물의 원치 않는 중합은 생성된 원하는 단량체의 감소로 인해 손실을 준다. 더욱이, 생성된 중합체는 침전하고 오염원(foulant)으로서 공정 설비에 침착된다. 침착된 오염원은 공정의 효율을 감소시켜서, 파울링된 설비를 물리적으로 세정하기 위한 공정의 중단이 필요해진다. 물리적 세정 설비는 꽤 비싸다. 따라서, 이 원치않는 중합에 의해 야기된 파울링을 방지하기 위한 방법은 비닐 종이 적재된 많은 탄화수소 공정에 유리하다.

[0013] 본 발명의 일 양태는 반응성 불포화 탄소-탄소 결합을 가지는 중을 함유하는 탄화수소 스트림의 정제, 수송 또는 저장 동안 파울링을 방지하는 방법이고, 이로써 상기 중은 유효량의 하기 화학식 1의 하이드로퀴논 화합물과 접촉한다:

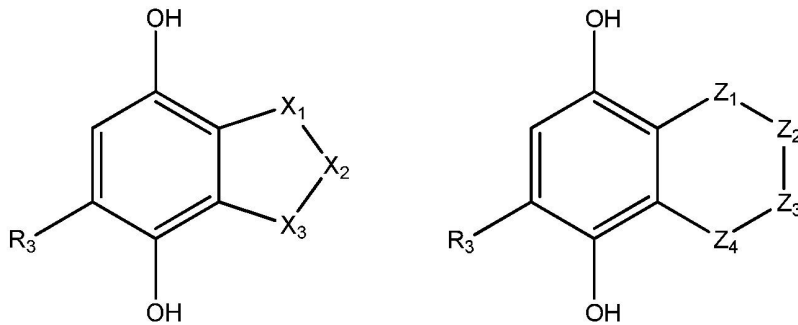


[0014]

[0015] 식 중, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 헤테로사이클로이거나, R_1 및 R_2 는, 이들이 부착된 탄소와

함께, 5원 또는 6원 융합 사이클로, 아릴, 헤테로사이클로 또는 헤테로아릴 고리를 형성하고; R_1 , R_2 및 R_3 중 적어도 2개는 수소 이외의 것이다.

[0016] 화학식 1의 하이드로퀴논 화합물의 경우, R_1 및 R_2 는, 이들이 부착된 탄소와 함께, 5원 또는 6원 융합 고리를 형성할 때, 상기 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 가진다:



[0017]

[0018] 식 중, X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 -O-, -S-, -N(R_4)- 또는 -C(H)(R_4)-이고; Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 독립적으로 -O-, -S-, -N(R_4)- 또는 -C(H)(R_4)-이고; R_3 은 수소, 알킬, 아릴 또는 헤테로사이클로이고; R_4 는 독립적으로 수소, 알킬, 아릴 또는 헤테로사이클로이다.

[0019] 화학식 2의 화합물의 경우, X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 -O- 또는 -C(H)(R_4)- (여기서, X_1 , X_2 및 X_3 중 적어도 1개는 -C(H)(R_4)-임)일 수 있다. 추가로, 화학식 3의 화합물의 경우, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 독립적으로 -O- 또는 -C(H)(R_4)- (여기서, Z_1 , Z_2 , Z_3 , 및 Z_4 중 적어도 2개는 -C(H)(R_4)-임)일 수 있다.

[0020] 화학식 2의 화합물의 경우, 바람직하게는, X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 -C(H)(R_4)- (여기서, R_4 는 수소임)일 수 있다. 추가로, 화학식 3의 화합물의 경우, Z_1 , Z_2 , Z_3 및 Z_4 는 독립적으로 -C(H)(R_4)- (여기서, R_4 는 수소임)일 수 있다.

[0021] 화학식 1의 화합물을 사용한 방법의 경우, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 알킬일 수 있다. 바람직하게는, 화학식 1의 화합물의 경우, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 펜틸, 헥실, 헵틸 또는 옥틸일 수 있다. 더 바람직하게는, 화학식 1의 화합물의 경우, R_1 , R_2 및 R_3 은 독립적으로 메틸, 에틸, 프로필 또는 뷰틸일 수 있다. 가장 바람직하게는, R_1 , R_2 및 R_3 은 메틸일 수 있다.

[0022] 본 명세서에 기재된 방법은 에틸렌, 프로필렌, 아세틸렌, 스타이렌, 뷰타다이엔, 또는 이들의 조합물을 함유하는 탄화수소 스트림에 사용될 수 있다.

[0023] 더욱이, 상기 방법은 탄화수소 스트림을 화학식 1의 하이드로퀴논과 조합하여 나이트록사이드 화합물과 접촉시키는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0024] 화학식 1의 하이드로퀴논 화합물과 조합되어 사용되는 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 바람직하게는, 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 더 바람직하게는, 나이트록사이드 화합물은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드를 포함한다.

[0025] 중합 저해 방법은 또한 1차 분별화 공정, 경질 유분(light ends) 분별화, 비방향족 할로젠화 비닐 분별화, 공정 가스 압축, 회석 스팀 시스템, 가성 탑(caustic tower), 켄치 배수탑(quench water tower), 뷰타다이엔 추출, 프로판 탈수소화, 디젤 및 휘발유 연료 안정화, 올레핀 복분해, 스타이렌 정제, 하이드록시하이드로카본 정제에서 원치않는 중합 및 공정 설비의 파울링을 방지하거나, 에틸렌계 불포화 종을 포함하는 수지 및 조성물의 중합을 지연시킬 수 있다. 바람직하게는, 중합 저해 방법은 뷰타다이엔 추출 또는 스타이렌 정제 공정에서 불포화

및 반응성 화합물의 중합으로 인한 파울링을 방지할 수 있다.

- [0026] 본 발명의 또 다른 양태는 화학식 1의 화합물 및 용매를 포함하는 조성물이다. 적합한 유기 용매는 펜탄, 헥탄, 헥산, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 또는 이들의 조합물을 포함하고, 이들로 제한되지 않는다.
- [0027] 상기 조성물은 1종 이상의 추가적인 중합 저해제를 포함할 수 있다. 본 발명의 조성물에서 추가적인 중합 저해제로서 적합한 화합물은 페놀, 알킬화 페놀, 나이트로페놀, 나이트로소페놀, 퀴논, 하이드로퀴논, 퀴논 에터, 퀴논 메티드, 아민, 하이드록실아민 및 페노티아진을 포함한다.
- [0028] 추가로, 화학식 1의 화합물 및 용매를 포함하는 조성물은 나이트록사이드 화합물을 추가로 포함할 수 있다. 이 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-프로폭시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 바람직하게는, 나이트록사이드 화합물은 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 4-부톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드, 또는 이들의 조합물일 수 있다. 더 바람직하게는, 나이트록사이드 화합물은 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥사이드를 포함한다.
- [0029] 본 명세서에 기재된 중합 저해제 조성물은 임의의 종래의 방법에 의해 보호하고자 하는 단량체로 도입될 수 있다. 이것은 적합한 수단에 의한 원하는 적용의 지점의 바로 상류에 적합한 용매 중의 농축물 용액으로서 첨가될 수 있다. 또한, 이 화합물은 별도로 유입 공급물에 의해 증류 트레인으로, 또는 저해제 조성물의 효율적인 분포를 제공하는 별개의 진입 지점을 통해 주입될 수 있다. 저해제가 조작 동안 점진적으로 고갈되므로, 증류 공정 과정 동안 저해제를 첨가함으로써 증류 장치에서 적절한 양의 저해제를 유지시키는 것이 일반적으로 필요하다. 이 첨가는, 저해제의 농도가 최소의 필요한 수준보다 높게 유지되어야 하는 경우, 증류 시스템으로 저해제를 간헐적으로 충전함으로써 또는 일반적으로 연속 기준으로 수행될 수 있다.
- [0030] 화학식 1, 2 및 3의 화합물의 유효량은 약 0.1밀리몰 내지 5밀리몰, 약 0.1밀리몰 내지 4밀리몰, 약 0.1밀리몰 내지 3밀리몰, 약 0.1밀리몰 내지 2밀리몰, 약 0.2밀리몰 내지 5밀리몰, 약 0.2밀리몰 내지 4밀리몰, 약 0.2밀리몰 내지 3밀리몰; 바람직하게는, 약 0.2밀리몰 내지 약 2밀리몰일 수 있다.
- [0031] 달리 표시되지 않은 한, 단독으로 또는 또 다른 기의 일부로서 본 명세서에 기재된 바와 같은 알킬기는 주쇄 내에 1개 내지 60개의 탄소 원자 및 바람직하게는 1개 내지 30개의 탄소 원자 또는 주쇄 내에 8개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 임의로 치환된 선형 포화 1가 탄화수소 치환기, 또는 주쇄 내에 3개 내지 60개의 탄소 원자 및 바람직하게는 8개 내지 30개의 탄소 원자를 함유하는 임의로 치환된 분지형 포화 1가 탄화수소 치환기이다. 비치환된 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, i-프로필, n-부틸, i-부틸, s-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸, s-펜틸, t-펜틸 등을 포함한다.
- [0032] "사이클로알킬"은 융합, 가교 및 스피로 환계를 포함하는 단일 또는 다중 환식 고리를 가지는 3개 내지 10개의 탄소 원자의 환식 알킬기를 의미한다. 적합한 사이클로알킬기의 예는 예를 들어 아다만틸, 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로옥틸, 바이사이클로[2.2.2]옥타닐 등을 포함한다. 대표적인 사이클로알킬기는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 바이사이클로[2.2.1]헵타닐, 바이사이클로[2.2.2]옥타닐 등을 포함한다.
- [0033] 본 명세서에서 사용되는 바대로, 용어 "헤테로아릴"은 고리(들) 내에 O, S 및 N으로부터 선택된 1개 이상의 이종원자(예를 들어, 1개 내지 3개의 이종원자)를 함유하는 단환식, 이환식 또는 삼환식 방향족 복소환식 기를 의미한다. 헤테로아릴기는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 티에닐, 퓨릴, 이미다졸릴, 피롤릴, 옥사졸릴(예를 들어, 1,3-옥사졸릴, 1,2-옥사졸릴), 티아졸릴(예를 들어, 1,2-티아졸릴, 1,3-티아졸릴), 피라졸릴, 테트라졸릴, 트리아졸릴(예를 들어, 1,2,3-트리아졸릴, 1,2,4-트리아졸릴), 옥사디아아졸릴(예를 들어, 1,2,3-옥사디아아졸릴), 티아디아아졸릴(예를 들어, 1,3,4-티아디아아졸릴), 퀴놀릴, 아이소퀴놀릴, 벤조티에닐, 벤조퓨릴 및 인돌릴을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 헤테로아릴기는 비치환되거나 상기 정의된 바와 같은 1개 이상의 적합한 치환기, 바람직하게는 1개 내지 5개의 적합한 치환기에 의해 치환될 수 있다.
- [0034] 본 명세서에서 사용되는 바대로, 용어 "헤테로사이클로", "헤테로사이클"(즉, 복소환) 또는 "헤테로사이클릴"은 N, O, S(O)_n, P(O)_n, PR^z, NH 또는 NR^z(여기서, R^z는 적합한 치환기임)로부터 선택된 1개 내지 4개의 이종원자를 함유하는 단환식, 이환식 또는 삼환식 기를 의미한다. 복소환식 기는 임의로 1개 또는 2개의 이중 결합을 함유

한다. 복소환식 기는 아제티디닐, 테트라하이드로퓨라닐, 이미다졸리디닐, 피롤리디닐, 피페리디닐, 피페라지닐, 옥사졸리디닐, 티아졸리디닐, 피라졸리디닐, 티오폴리디닐, 테트라하이드로티아지닐, 테트라하이드로-티아다리아지닐, 몰폴리닐, 옥세타닐, 테트라하이드로다리아지닐, 옥사지닐, 옥사티아지닐, 인돌리닐, 아이소인돌리닐, 퀴누클리디닐, 크로마닐, 아이소크로마닐 및 벤즈옥사지닐을 포함하지만, 이들로 제한되지는 않는다. 단환식 포화 또는 부분 포화 환계의 예는 테트라하이드로퓨란-2-일, 테트라하이드로퓨란-3-일, 이미다졸리딘-1-일, 이미다졸리딘-2-일, 이미다졸리딘-4-일, 피롤리딘-1-일, 피롤리딘-2-일, 피롤리딘-3-일, 피페리딘-1-일, 피페리딘-2-일, 피페리딘-3-일, 피페라진-1-일, 피페라진-2-일, 피페라진-3-일, 1,3-옥사졸리딘-3-일, 아이소티아졸리딘, 1,3-티아졸리딘-3-일, 1,2-피라졸리딘-2-일, 1,3-피라졸리딘-1-일, 티오폴리딘-일, 1,2-테트라하이드로티아진-2-일, 1,3-테트라하이드로티아진-3-일, 테트라하이드로티아다리아진-일, 몰폴린-일, 1,2-테트라하이드로다리아진-2-일, 1,3-테트라하이드로다리아진-1-일, 1,4-옥사진-2-일 및 1,2,5-옥사티아진-4-일이다. 복소환식 기는 비치환되거나 상기 정의된 바와 같은 1개 이상의 적합한 치환기, 바람직하게는 1개 내지 3개의 적합한 치환기에 의해 치환될 수 있다.

[0035] 단독으로 또는 또 다른 기(예를 들어, 아르알킬 또는 알크아릴)의 일부로서 본 명세서에서 사용되는 바대로, 용어 "아릴" 또는 "아르"는 고리 부분에서 6개 내지 12개의 탄소를 함유하는 임의로 치환된 동소환식 방향족 기, 바람직하게는 단환식 또는 이환식 기, 예컨대 페닐, 바이페닐, 나프틸, 치환된 페닐, 치환된 바이페닐 또는 치환된 나프틸을 의미한다. 페닐 및 치환된 페닐은 더 바람직한 아릴이다. 용어 "아릴"은 또한 헤테로아릴을 포함한다.

[0036] "치환된 아릴", "치환된 알킬" 등에서처럼, 용어 "치환된"은, 해당 기(즉, 용어에 뒤따르는 알킬, 아릴 또는 다른 기) 내에서, 탄소 원자에 결합된 적어도 1개의 수소 원자가 1개 이상의 치환기, 예컨대 하이드록시(-OH), 알킬티오, 포스피노, 아미도(-CON(R_A)(R_B)(여기서, R_A 및 R_B는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)), 아미노(-N(R_A)(R_B)(여기서, R_A 및 R_B는 독립적으로 수소, 알킬 또는 아릴임)), 할로(플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도), 실릴, 나이트로(-NO₂), 에터(-OR_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 에스터(-OC(O)R_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 케토(-C(O)R_A(여기서, R_A는 알킬 또는 아릴임)), 헤테로사이클로 등에 의해 대체된다는 것을 의미한다. 용어 "치환된"이 가능한 치환된 기의 목록을 도입할 때, 그 용어가 그 기의 모든 구성원에 적용되는 것으로 의도된다. 즉, 구절 "임의로 치환된 알킬 또는 아릴"은 "임의로 치환된 알킬 또는 임의로 치환된 아릴"로 해석되어야 한다.

[0037] "알크아릴"은 알킬렌기를 통해 모 분자에 부착된 아릴기를 의미한다. 아릴기 및 알킬렌기 내의 탄소 원자의 수는 알크아릴기 내에 전체 약 6개 내지 약 18개의 탄소 원자가 존재하도록 선택된다. 바람직한 알크아릴기는 벤질이다.

[0038] "비닐 단량체"는 적어도 1개의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 단량체를 의미한다. 단량체는 다양한 기, 예컨대 산(예를 들어, 아크릴산), 에스터(예를 들어, 아크릴레이트 에스터), 할로젠(예를 들어, 비닐 클로라이드), 아릴(예를 들어, 스타이렌, 비닐 톨루엔, 다이비닐벤젠), 사이아노(예를 들어, 아크릴로나이트릴) 및 아세톡시(예를 들어, 비닐 아세테이트)에 의해 치환될 수 있다. 단량체는 접합될 수 있다(예를 들어, 뷰타다이엔, 사이클로펜타다이엔, 비닐 아세틸렌, 인텐 등).

[0039] 중합 "저해제"는 라디칼 중합 공정에서 라디칼을 소거할 수 있는 물질의 조성물을 의미한다. 저해제는 단량체를 안정화시키고 원하는 전환이 달성될 때 이의 중합을 방지하거나 중합을 켜치기 위해 사용될 수 있다. 이것은 중합 공정의 역동학을 조절하거나 제어하기 위해 또한 사용될 수 있다.

[0040] 탄화수소 스트림의 "리파이닝"은 구성 성분을 분리시키고/시킴거나 정제하는 것을 의미한다.

[0041] 본 발명이 자세히 기재되어 있지만, 첨부된 청구항에 한정된 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 변형 및 변경이 가능하다는 것이 명확할 것이다.

[0042] 실시예

[0043] 상기는 하기 실시예를 참조하여 더 잘 이해될 수 있고, 실시예는 예시의 목적을 위해 제시되고, 본 발명의 범위를 제한하도록 의도되지 않는다.

[0044] 실시예 1: TMHQ의 성능

[0045] 정적 방법을 이용하여 TMHQ의 항중합체 성능을 측정하고, 이 방법에서 0.31mM의 항중합체 용액을 저해제 비함유

스타이렌 중에 제조하였다. 알루미늄 칼럼을 이용하여 4-*tert*-뷰틸카테콜(TBC)인 상업용 스타이렌 중의 안정화제를 제거하였다. 0.0179g의 새로 탈저해된 스타이렌을 350g의 용액 중에 용해시킴으로써 0.31mM의 TMHQ를 포함하는 용액을 제조하였다. PTFE 나사 캡 및 플루오로엘라스토머(FETFE) O-링이 구비된 24개의 Ace Glass 15호 트레딩(threaded)된 압력 관의 각각에 9mℓ의 용액을 충전하였다. 2분 동안 질소를 살포함으로써 용액으로부터 용존 산소를 퍼징하였다. 살포되면, 각각의 관을 즉시 밀봉하고, 용액을 질소 헤드스페이스 아래에 유지시켰다. 관을 120℃로 예열된 가열 블록으로 로딩하였다. 30분 후, 및 이후 15분마다, 4개의 관을 블록으로부터 빼내고, 얼음 욕에서 냉각시킴으로써 중합 반응을 켜었다. 냉각된 중합체 용액을 톨루엔에 의해 즉시 희석하였다.

[0046] 형성된 중합체의 양을 측정하기 위해, ASTM D2121 방법에 따라 중합체를 침전시키기 위해 메탄올을 사용하였다. 420nm에서 중합체-메탄올 용액의 흡광도를 측정하였다. 보정 곡선을 이용하여, 각각의 관에서의 중합체 농도를 측정하고, 매회 4개의 데이터점을 평균하였다.

[0047] 희석된 분석물질 용액 중의 중합체를 측정하기 위해 독점적 방법을 또한 이용하였다.

[0048] 실시예 2: TMHQ와 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딘옥시(HTEMPO)

[0049] TMHQ(0.0090g) 및 HTEMPO(0.0100g)를 탈저해된 스타이렌 중에 용해시켜 0.16mM TMHQ 및 0.16mM HTEMPO 용액을 얻었다. 실시예 1에서의 절차를 이용하여, TMHQ와 HTEMPO의 조합의 항중합체 활성을 측정하였다.

[0050] 실시예 3: 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라-메틸피페리딘옥시(HTEMPO)

[0051] HTEMPO(0.0199g)를 탈저해된 스타이렌 중에 용해시켜 0.33mM 용액을 얻었다. 실시예 1에서의 절차를 이용하여, HTEMPO의 항중합체 활성을 결정하였다.

[0052] 실시예 4: 비처리 스타이렌

[0053] 스타이렌으로부터 TBC를 제거한 직후, 9g 분취량의 스타이렌을 상기 언급된 압력 관의 각각에 충전하였다. 용존 산소를 용액으로부터 퍼징한 후, 중합 반응 및 중합체 분석을 실시예 1에서의 절차에 따라 수행하였다.

시간(분)	중합체(폴리스타이렌) 농도 백분율(w/w)			
	블랭크	TMHQ	HTEMPO	TMHQ- HTEMPO
0	0	0	0	0
30	1.96	0.044	0.0135	0.0133
45	3.24	0.110	0.0187	0.0158
60	4.72	0.214	0.0237	0.0229
75	6.36	0.543	0.0263	0.0232
90	7.78	1.04	0.0366	0.0298
105	10.57	1.75	0.0693	0.0510
120		2.79	0.492	0.0850
135		5.06	1.53	0.237
150		6.45	2.47	1.18

[0054]

[0055] 본 발명의 구성요소 또는 이의 바람직한 실시형태(들)를 도입할 때, 관사 "일", "하나", "이" 및 "상기"는 하나 이상의 구성요소가 존재한다는 것을 의미하도록 의도된다. 용어 "포함하는", "함유하는" 및 "가지는"은 포함인 것으로 의도되고, 기재된 구성요소 이외의 추가적인 구성요소가 존재할 수 있다는 것을 의미한다.

[0056] 상기의 견지에서, 본 발명의 몇몇 목적이 달성되고, 다른 유리한 결과가 획득된다는 것을 볼 수 있다.

[0057] 본 발명의 범위로부터 벗어나지 않으면서 상기 화합물 및 방법에서 다양한 변경이 이루어질 수 있으므로, 상기 설명에 함유된 모든 물질이 예시적이고 제한 의미가 아닌 것으로 해석되어야 하는 것으로 의도된다.

도면

도면1

