

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公表特許公報(A)

(11)公表番号

特表2025-511162

(P2025-511162A)

(43)公表日 令和7年4月15日(2025.4.15)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード(参考)
C 0 8 F 2/40 (2006.01)	C 0 8 F 2/40	4 H 0 2 5
C 0 9 K 15/20 (2006.01)	C 0 9 K 15/20	4 J 0 1 1

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全30頁)

(21)出願番号	特願2024-557985(P2024-557985)	(71)出願人	510250467 エコーラボ ユーエスエー インコーポレイ ティド アメリカ合衆国, ミネソタ 5 5 1 0 2 , セント ポール, エコーラボ プレイス 1
(86)(22)出願日	令和5年3月28日(2023.3.28)	(74)代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85)翻訳文提出日	令和6年10月8日(2024.10.8)	(74)代理人	100123582 弁理士 三橋 真二
(86)国際出願番号	PCT/US2023/065048	(74)代理人	100146466 弁理士 高橋 正俊
(87)国際公開番号	WO2023/192866	(74)代理人	100202418 弁理士 河原 肇
(87)国際公開日	令和5年10月5日(2023.10.5)	(74)代理人	100191444 弁理士 明石 尚久
(31)優先権主張番号	63/326,458		
(32)優先日	令和4年4月1日(2022.4.1)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)		
(81)指定国・地域	AP(BW,CV,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW), EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES, FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV		

最終頁に続く

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 共役ジエンモノマーの抽出蒸留中の望ましくない乳化重合の軽減

(57)【要約】

【課題】反応性ビニルモノマーが豊富な炭化水素流の処理中の望ましくない乳化重合を軽減するための阻害剤組成物が提供される。

【解決手段】重合阻害剤組成物は、少なくとも、安定なニトロキシドラジカルを有する第1の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンを含む第2の阻害剤とを含む。本開示の組成物を使用してモノマーの重合を阻害する方法も提供される。モノマーの重合を阻害する方法は、本開示の組成物をプロセス流に添加する工程を含む。プロセス流は、バルク相中に懸濁されたエチレン性不飽和モノマーと、攪乱蒸留溶媒としての高極性溶媒とを含む。

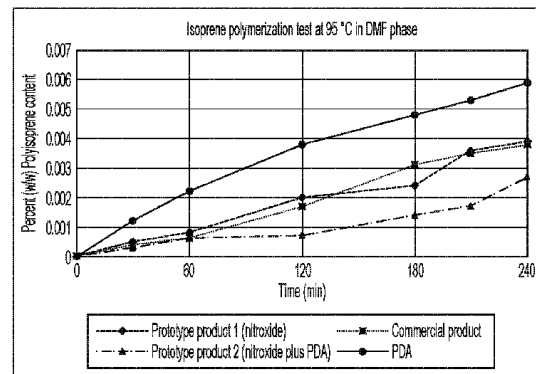


FIG. 1

【特許請求の範囲】

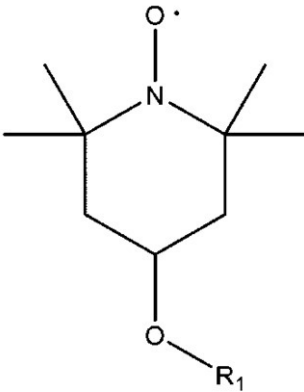
【請求項 1】

モノマー重合を阻害する方法であって、
抽出蒸留プロセスにおけるプロセス流に組成物を添加することを含み、
前記組成物が、安定なニトロキシドラジカルを含む第 1 の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンを含む第 2 の阻害剤化合物と、を含み、
前記プロセス流が、ミセルを含む、方法。

【請求項 2】

前記第 1 の阻害剤化合物が、式 (I) のものであり、

【化 1】



(I)

式中、 R_1 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルであり、前記アルキル及び前記アリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記第 1 の阻害剤が、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリン (tetramethylpiperin) - 4 - オール、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - エトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - プロポキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ブトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ペントキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘプチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ノニルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - デシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ウンデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ドデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - トリデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - テトラデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ペンタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘキサデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘプタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - オクタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ノデシルオキシ (nonyloxy) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - デシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - イコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘニコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ドコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - (フェノキシ)₂ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1

10

20

30

40

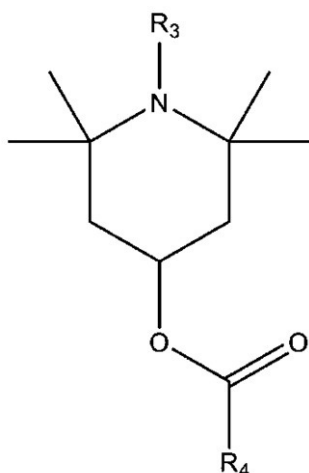
50

- オキシ、4 - (ベンジルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - (ナフタレン - 2 - イルオキシ) ピペリジン - 1 - オキシ、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記第 1 の阻害剤が、式 III の化合物であり、

【化 2】



10

20

(III)

式中、R₃ は、- O・又は - OH であり、R₄ は、C₁ - C₂₂ アルキル又はアリールであり、前記アルキル及びアリールは、C₁ - C₂₂ アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記第 1 の阻害剤が、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルアセテート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルプロパノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルブチレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルペンタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルヘプタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルオクタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルノナノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルウンデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルドデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル 2 - エチルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルステアレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルベンゾエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルパルミトエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルベヘノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル 4 - tert - ブチルベンゾエート、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 4 に記載の方法。

30

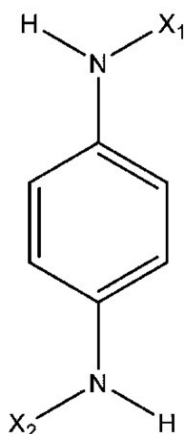
40

【請求項 6】

前記第 2 の阻害剤化合物が、式 (IV) 又は式 (V) のフェニレンジアミンであり、

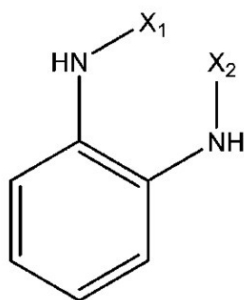
50

【化 3】



パラ-フェニレンジアミン

(IV)



オルト-フェニレンジアミン

(V)

10

式中、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルであり、前記アルキル及びアリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 7】

前記第 2 の阻害剤が、1, 2 - フェニレンジアミン、1, 4 - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - メチル - p - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - sec - ブチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - 1, 4 - ジメチルベンチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - アセチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N - tert - ブチル - N' - フェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン、N, N' - ジ - フェニル - 1, 4 - フェニレンジアミン、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記第 1 の阻害剤化合物が、約 0.01 重量% ~ 約 80 重量% の濃度で前記組成物中に存在する、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項 9】

前記第 2 の阻害剤化合物が、約 0.01 重量% ~ 約 50 重量% の濃度で前記組成物中に存在する、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

前記第 1 の阻害剤化合物と前記第 2 の阻害剤化合物とのモル比が、約 100 : 1 ~ 約 1 : 100 である、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

前記組成物が、有機溶媒を更に含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

前記プロセス流が、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、1, 3 - ブタジエン、スチレン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるエチレン性不飽和モノマーを更に含む、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 13】

前記プロセス流が、少なくとも 1 つの極性抽出蒸留溶媒及び少なくとも 1 つの非極性抽出蒸留溶媒を更に含み、その中に前記エチレン性不飽和モノマーが存在する、請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

前記エチレン性不飽和モノマーが存在する、前記少なくとも 1 つの極性抽出蒸留溶媒及

50

び前記少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒が、互いに非混和性である、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記エチレン性不飽和モノマーが、前記少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒と比較して、より大きな程度で前記少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒のうちの1つに分配される、請求項13に記載の方法。

【請求項16】

前記第1の阻害剤又は前記第2の阻害剤が、前記少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒と比較して、より大きな程度で前記少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒に分配される、請求項15に記載の方法。

【請求項17】

前記少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒が、フルフラール、酢酸ビニル、アクリロニトリル、1,3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、テトラヒドロフラン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、エチルトルエン、ジクロロメタン、テトラクロロメタン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ジシクロペンタン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ブタン酸エチル、ペンタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、ノナン酸エチル、デカン酸エチル、ウンデカン酸エチル、ドデカン酸エチル、トリデカン酸エチル、テトラデカン酸エチル、ペンタデカン酸エチル、ヘキサデカン酸エチル、オクタデカン酸エチル、ベヘン酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ブタン酸メチル、ペンタン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘプタン酸メチル、ノナン酸メチル、デカン酸メチル、ウンデカン酸メチル、ドデカン酸メチル、トリデカン酸メチル、テトラデカン酸メチル、ペンタデカン酸メチル、ヘキサデカン酸メチル、オクタデカン酸メチル、ベヘン酸メチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、ブタン酸プロピル、ペンタン酸プロピル、ヘキサン酸プロピル、ヘプタン酸プロピル、ノナン酸プロピル、デカン酸プロピル、ウンデカン酸プロピル、ドデカン酸プロピル、トリデカン酸プロピル、テトラデカン酸プロピル、ペンタデカン酸プロピル、ヘキサデカン酸プロピル、オクタデカン酸プロピル、ベヘン酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸ブチル、ヘプタン酸ブチル、ノナン酸ブチル、デカン酸ブチル、ウンデカン酸ブチル、ドデカン酸ブチル、トリデカン酸ブチル、テトラデカン酸ブチル、ペンタデカン酸ブチル、ヘキサデカン酸ブチル、オクタデカン酸ブチル、ベヘン酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ヘキシル、ブタン酸ヘキシル、ペンタン酸ヘキシル、ヘキサン酸ヘキシル、ヘプタン酸ヘキシル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸ヘキシル、ウンデカン酸ヘキシル、ドデカン酸ヘキシル、トリデカン酸ヘキシル、テトラデカン酸ヘキシル、ペンタデカン酸ヘキシル、ヘキサデカン酸ヘキシル、オクタデカン酸ヘキシル、ベヘン酸ヘキシル、酢酸オクチル、プロピオン酸オクチル、ブタン酸オクチル、ペンタン酸オクチル、ヘキサン酸オクチル、ヘプタン酸オクチル、ノナン酸オクチル、デカン酸オクチル、ウンデカン酸オクチル、ドデカン酸オクチル、トリデカン酸オクチル、テトラデカン酸オクチル、ペンタデカン酸オクチル、ヘキサデカン酸オクチル、オクタデセン酸オクチル、ベヘン酸オクチル、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される、請求項13～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項18】

前記少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒が、N,N-ジメチルホルムアミド、フルフラール、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、水、及びそれらの組み合わせから選択される、請求項13～17のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

前記組成物が、前記第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm～約10,000pp

10

20

30

40

50

mであるように前記プロセス流に添加される、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項20】

前記組成物が、前記第2の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm～約10,000ppmであるように前記プロセス流に添加される、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本開示は、全般的には、重合阻害剤のブレンドを含む組成物、及びその使用方法に関する。より詳細には、本開示は、エチレン性不飽和モノマーの乳化重合を阻害するのに有用である安定なニトロキシドラジカル及びフェニレンジアミンを有する少なくとも1つの化合物を含む組成物に関する。

10

【背景技術】

【0002】

エチレン性不飽和モノマーの製造は、典型的には3つの段階：反応、粗生成物回収、及び分留による生成物精製を含む。高温で実行される蒸留操作は、回収及び精製段階に伴われることが多い。エチレン性不飽和モノマー、例えばスチレン、ブタジエン、イソプレン、ジビニルベンゼン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、酢酸ビニル、アクリレート、及びメタクリレートモノマーは、粗プロセス流中に、又は様々な化学工業プロセスによって作製される精製生成物中に存在する。しかしながら、当該モノマーは、特に高温、酸素の存在下で、又は金属酸化物表面と接触したときに、高い反応性を有する。したがって、これらのモノマータイプは、ラジカル重合によって望ましくない重合をする傾向が非常に高い。この問題は、特に高温で、有機過酸化物などの重合開始剤の存在下で深刻である。得られるポリマーは、問題であり、設備の「ファウリング」並びに生成物の汚染及び消費につながる可能性がある。製造効率は、得られたポリマーが処理段階中に溶液から沈殿し、設備表面上に堆積すると低下する。プロセス設備のファウリングの結果として、設備を機械的に洗浄するため及び/又は望ましくないポリマーを除去するために、操作を一時停止しなければならない。操作停止は、オペレータにとってかなりの金銭的損失につながる。ポリマーはまた、可溶性生成物汚染物質として溶液中に残る可能性がある。汚染は、最終生成物組成物流又は貯蔵生成物から汚染ポリマーを除去するための追加の処理工程を必要とする場合がある。上述した問題の全ては、ファウリングを緩和し、それによって財政的に費用のかかる操作の中断を排除するために、オンライン化学洗浄手順を開発及び使用することを必須にしてきた。

20

30

【0003】

これらのモノマーの早期重合は、一般に、モノマーの早期重合を排除又は有意に減少させることができる重合阻害剤を投与することによって軽減される。従来の重合阻害剤は、炭素中心ラジカルを効果的に捕捉することができる安定なフリーラジカルを含む。

【0004】

ブタジエン及びイソプレンなどの反応性共役ジエンモノマーの抽出蒸留中に、当該低極性モノマーは、バルク相及びN,N-ジメチルホルムアミド(N,N-dimethyl formamide、DMF)、N-メチルピロリドン(N-methyl pyrrolidone、NMP)、及びアセトニトリルのような高極性溶媒中に懸濁される。有効な阻害剤が使用されない限り、分散したモノマーは、望ましくないフリーラジカル重合を受ける。これは、生成物の損失及び予期せぬシャットダウンをもたらすファウリングにつながる。

40

【0005】

4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl、HTEMPO)及び4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル(4-oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl、OTEMPO)などの従来の重合阻害剤は、バルク相中に実質的

50

に分散され、反応性モノマーの非極性液滴中にはあまり分散されないので、乳化重合を防止する効果がない。

【発明の概要】

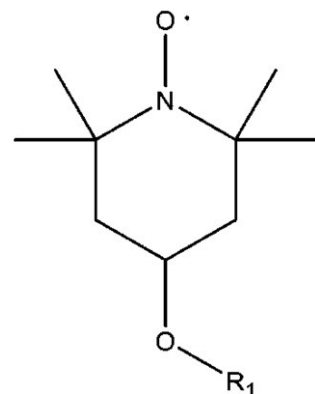
【0006】

モノマー重合を阻害するための組成物が提供される。この組成物は、安定なニトロキシドラジカルを含む第1の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンを含む第2の阻害剤化合物とを含む。

【0007】

いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、式(I)のものであり、

【化1】



(I)

式中、R₁は、C₁-C₂₂アルキル又はアリアルであり、アルキル及びアリアルは、C₁-C₂₂アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0008】

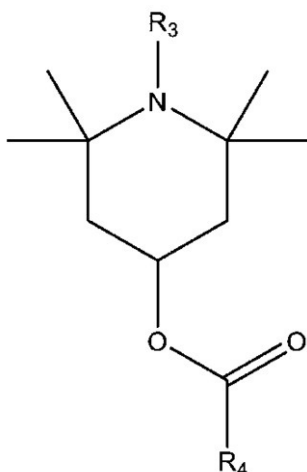
いくつかの態様では、第1の阻害剤は、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリン(tetramethylpiperin)-4-オール、4-メトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-エトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-プロポキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ブトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ペン
トキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ヘキシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ヘプチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-オクチルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ノニルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-デシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ウンデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ドデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-トリデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-テトラデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ペン
タデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ヘキサデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ヘプタデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-オクタデシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ノデシルオキシ(n
odecyloxy)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-デシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-イコシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ヘニコシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-ドコシルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-(フェノキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ、4-(ベンジルオキシ)-2,2,6,6-テトラメチルピ

ペリジン - 1 - オキシ、2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - (ナフタレン - 2 - イルオキシ) ピペリジン - 1 - オキシ、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

【0009】

いくつかの態様では、第1の阻害剤は、式IIIの化合物であり、

【化2】



(III)

式中、R₃は、-O・又は-OHであり、R₄は、C₁-C₂₂アルキル又はアリールであり、アルキル及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0010】

いくつかの態様では、第1の阻害剤は、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルアセテート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルプロパノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルブチレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルペンタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルヘプタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルオクタノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルノナノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルウンデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルドデカノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル2 - エチルヘキサノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルステアレート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルベンゾエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルパルミトエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イルベヘノエート、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 4 - イル4 - tert - ブチルベンゾエート、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

【0011】

いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、式(IV)又は式(V)のフェニレンジアミンであり、

10

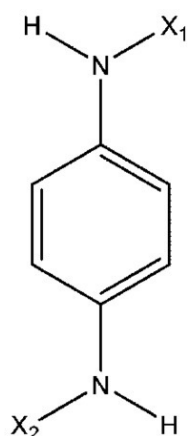
20

30

40

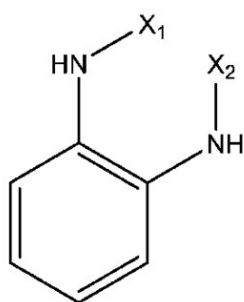
50

【化 3】



パラ-フェニレンジアミン

(IV)



オルト-フェニレンジアミン

(V)

10

式中、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリールであり、アルキル及びアリールは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

20

【0012】

いくつかの態様では、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はフェニルであり、アルキル及びフェニルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0013】

いくつかの態様では、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_{10}$ アルキル又はフェニルであり、アルキル及びフェニルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0014】

いくつかの態様では、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_5$ アルキル又はフェニルであり、アルキル及びフェニルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

30

【0015】

いくつかの態様では、第2の阻害剤は、1, 2-フェニレンジアミン、1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-メチル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-sec-ブチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-1, 4-ジメチルペンチル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-アセチル-1, 4-フェニレンジアミン、N-tert-ブチル-N'-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-フェニル-1, 4-フェニレンジアミン、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

40

【0016】

いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約80重量%の濃度で組成物中に存在する。

【0017】

いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約50重量%の濃度で組成物中に存在する。

【0018】

いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約100:1~約1:100である。

【0019】

50

いくつかの態様では、組成物は、有機溶媒を更に含む。

【0020】

いくつかの態様では、組成物は、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、1,3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択されるエチレン性不飽和モノマーを更に含む。

【0021】

モノマー重合を阻害する方法が提供される。この方法は、抽出蒸留プロセスにおけるプロセス流に組成物を添加することを含む。この組成物は、安定なニトロキシドラジカルを含む第1の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンを含む第2の阻害剤化合物とを含む。プロセス流は、ミセルを含む。

10

【0022】

いくつかの態様では、プロセス流は、モノマーを含む。

【0023】

いくつかの態様では、プロセス流は、DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) / フルフラール、NMP (N-メチルピロリドン)、アセトニトリル、及びそれらの混合物から選択される溶媒を含む。時には、抽出蒸留プロセスにおいて層化現象又はミセルが生じる。2つの不混和性層：非極性モノマー層及び極性溶媒層が形成される。

【0024】

いくつかの態様では、エチレン性不飽和モノマーは、少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒と比較して、より大きな程度で少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒のうちの1つに分配される。

20

【0025】

いくつかの態様では、阻害剤配合物は、極性溶媒層からモノマー層に分配されて、両方の層における早期乳化重合を阻害する能力を有する。

【0026】

いくつかの態様では、プロセス流は、少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒と、少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーを含む少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒とを更に含む。

【0027】

いくつかの態様では、少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒及び少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒は、互いに非混和性である。

30

【0028】

いくつかの態様では、第1の阻害剤又は第2の阻害剤は、少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒と比較して、より大きな程度で少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒に分配される。

【0029】

いくつかの態様では、少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒は、フルフラール、テトラヒドロフラン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、エチルトルエン、ジクロロメタン、テトラクロロメタン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネン、デセン、ウンデセン、ドデセン、トリデセン、テトラデセン、シクロペンタン、シクロペンテン、シクロヘキサン、シクロヘキセン、ジシクロペンタン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ブタン酸エチル、ペンタン酸エチル、ヘキサン酸エチル、ヘプタン酸エチル、ノナン酸エチル、デカン酸エチル、ウンデカン酸エチル、ドデカン酸エチル、トリデカン酸エチル、テトラデカン酸エチル、ペンタデカン酸エチル、ヘキサデカン酸エチル、オクタデカン酸エチル、ベヘン酸エチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ブタン酸メチル、ペンタン酸メチル、ヘキサン酸メチル、ヘプタン酸メチル、ノナン酸メチル、デカン酸メチル、ウンデカン酸メチル、ドデカン酸メチル、トリデカン酸メチル、テトラデカン酸メチル、ペンタデカン酸メ

40

50

チル、ヘキサデカン酸メチル、オクタデカン酸メチル、ベヘン酸メチル、酢酸プロピル、プロピオン酸プロピル、ブタン酸プロピル、ペンタン酸プロピル、ヘキサン酸プロピル、ヘプタン酸プロピル、ノナン酸プロピル、デカン酸プロピル、ウンデカン酸プロピル、ドデカン酸プロピル、トリデカン酸プロピル、テトラデカン酸プロピル、ペンタデカン酸プロピル、ヘキサデカン酸プロピル、オクタデカン酸プロピル、ベヘン酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸ブチル、ブタン酸ブチル、ペンタン酸ブチル、ヘキサン酸ブチル、ヘプタン酸ブチル、ノナン酸ブチル、デカン酸ブチル、ウンデカン酸ブチル、ドデカン酸ブチル、トリデカン酸ブチル、テトラデカン酸ブチル、ペンタデカン酸ブチル、ヘキサデカン酸ブチル、オクタデカン酸ブチル、ベヘン酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸ヘキシル、ブタン酸ヘキシル、ペンタン酸ヘキシル、ヘキサン酸ヘキシル、ヘプタン酸ヘキシル、ノナン酸ヘキシル、デカン酸ヘキシル、ウンデカン酸ヘキシル、ドデカン酸ヘキシル、トリデカン酸ヘキシル、テトラデカン酸ヘキシル、ペンタデカン酸ヘキシル、ヘキサデカン酸ヘキシル、オクタデカン酸ヘキシル、ベヘン酸ヘキシル、酢酸オクチル、プロピオン酸オクチル、ブタン酸オクチル、ペンタン酸オクチル、ヘキサン酸オクチル、ヘプタン酸オクチル、ノナン酸オクチル、デカン酸オクチル、ウンデカン酸オクチル、ドデカン酸オクチル、トリデカン酸オクチル、テトラデカン酸オクチル、ペンタデカン酸オクチル、ヘキサデカン酸オクチル、オクタデセン酸オクチル、ベヘン酸オクチル、及びそれらの任意の組み合わせである。

10

【0030】

いくつかの態様では、少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒は、アルカン、アルケン、環状アルカン、環状アルケン、アリール、アルキルアリール、アリールアルキル、有機エステル、エーテル、環状エーテル、及び/又は当技術分野で公知の他の非極性溶媒である。

20

【0031】

いくつかの態様では、少なくとも1つの非極性抽出蒸留溶媒は、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、1,3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

【0032】

いくつかの態様では、少なくとも1つの極性抽出蒸留溶媒は、N,N-ジメチルホルムアミド、フルフラール、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、水、及びそれらの組み合わせから選択される。

30

【0033】

いくつかの態様では、モノマーは、エチレン性不飽和モノマーである。

【0034】

いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約10,000ppmであるようにプロセス流に添加される。

【0035】

いくつかの態様では、組成物は、第2の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約10,000ppmであるようにプロセス流に添加される。

40

【0036】

いくつかの態様では、モノマーは、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、1,3-ブタジエン、スチレン、ジビニルベンゼン、イソプレン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの任意の組み合わせからなる群から選択される。

【0037】

前述は、後に続く発明を実施するための形態がより良好に理解され得るように、本開示の特徴及び技術的利点を概括的に概説した。本願の特許請求の範囲の主題を形成する、本開示の更なる特徴及び利点は、以下に説明される。開示される概念及び具体的な態様は、本開示と同じ目的を実施するための他の態様を修正又は設計するための基礎として容易に

50

利用され得ることが、当業者により理解されるべきである。そのような等価の態様はまた、添付の特許請求の範囲に明記される本開示の趣旨及び範囲から逸脱しないことが、当業者により認識されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【0038】

発明の詳細な説明を、以下の図面に対する具体的な参照とともに本明細書において以下に説明する。

【0039】

【図1】DMFにおける95でのイソブレン重合を示す図である。

【0040】

【図2】ヘプタンにおける95でのイソブレン重合を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0041】

本開示の様々な態様を以下で説明する。態様の様々な要素の関係性及び機能は、以下の発明を実施するための形態を参照することによってより良好に理解され得る。しかしながら、態様は、本明細書に明示的に記載されるものに限定されず、場合によっては、例えば、従来の合成及び/又は配合など、本明細書に開示される態様の理解に必要なではない詳細が省略されている場合があることを理解されたい。

【0042】

反応性共役ジエンモノマーの抽出蒸留中に、乳化重合が生じ、望ましくないファウリングにつながる可能性がある。乳化重合を効果的に防止することができる重合阻害剤が必要とされている。本明細書に開示される組成物及び方法は、乳化重合を防止又は低減することができる。

【0043】

モノマー重合を阻害する方法が提供される。この方法は、抽出蒸留プロセスにおけるプロセス流に組成物を添加することを含む。この組成物は、安定なニトロキシドラジカルを含む第1の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンを含む第2の阻害剤化合物とを含む。プロセス流は、ミセルを含む。

【0044】

本明細書で使用される場合、「ミセル」は、両親媒性分子の凝集を指す。ミセルは、少量の液体がバルク液体中に液滴として分散されるように、量が等しくない2つの不混和性液体が攪拌される場合に形成される。分散した液滴は、ミセルを構成するが、バルク液体は、連続相である。

【0045】

本開示は、重合阻害剤のブレンドを含む組成物、及びエチレン性不飽和モノマーの重合を阻害するためにそれを使用する方法に関する。本開示の重合阻害剤組成物は、熱的及び化学的に安定なニトロキシドラジカル及びフェニレンジアミンを有する少なくとも1つの化合物を含む。重合阻害剤組成物は、安定なニトロキシドラジカル及びフェニレンジアミンを有する前述の化合物に加えて成分を含む複数の成分のブレンドであり得る。

【0046】

重合性モノマーの存在下での「重合阻害剤」は、シャットダウン条件下での誘導時間中にこれらのモノマーの重合を阻害する。重合阻害剤が完全に消費されてから誘導時間が経過した後、重合阻害剤が全く存在しない場合と同じ速度でポリマーの形成が生じる。

【0047】

重合阻害剤及び重合遅延剤は、一般に、1つ以上のラジカル重合性化合物からのポリマーの形成を阻害又は低減することができる化合物である「重合防止剤」とみなされ得る。

【0048】

「ファウリング」という用語は、流れにおいて不溶性になる、かつ/又は流れから沈殿し、設備を操作する条件下でその設備に堆積するポリマー、プレポリマー、オリゴマー、及び/又は他の材料の形成を指す。同様に、本開示の阻害剤組成物は、汚損ポリマーの形

10

20

30

40

50

成を阻害又は低減するので、「防汚」と呼ぶことができる。

【0049】

本開示の組成物

本開示は、モノマー重合を阻害するための組成物であって、安定なニトロキシドラジカルを有する第1の阻害剤化合物と、フェニレンジアミンである第2の阻害剤化合物とを含む、組成物に関する。いくつかの態様では、本明細書で使用される組成物は、蒸留塔における高過酷度条件において特に有用である。いくつかの態様では、組成物は、モノマー重合を阻害するためのものであり、モノマーは、エチレン性不飽和モノマーである。例えば、本開示の組成物は、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、1,3-ブタジエン、スチレン、イソプレン、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、及びそれらの組み合わせを含むが、これらに限定されないエチレン性不飽和モノマーの重合を阻害するのに有用である。

10

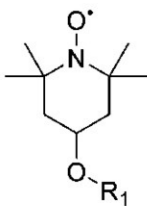
【0050】

いくつかの態様では、本開示の組成物は、高過酷度の操作条件でエチレン性不飽和モノマーの重合を阻害するのに有用である。

【0051】

いくつかの態様では、安定なニトロキシドラジカルを有する第1の阻害剤化合物は、式(I)の化合物であり、

【化4】



(I)

20

式中、R₁は、H、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、C₁-C₂₂シクロアルキル、アリール、-C₁-C₂₂アルキレンアリール、-C(O)(C₁-C₂₂アルキル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルケニル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルキニル)、-C(O)(C₁-C₂₂シクロアルキル)、-C(O)(アリール)、又は-C(O)(C₁-C₂₂アルキレンアリール)であり、アルキル、シクロアルキル、及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

30

【0052】

「アリール」という用語は、合計5~14個の環炭素原子を有する単環式、二環式(縮合)、及び三環式(縮合又はスピロ)炭化水素環系を指し、系中の少なくとも1つの環は、芳香族であり、系中の各環は、3~7個の環炭素原子を含有する。「アリール」という用語は、「アリール環」という用語と互換的に使用され得る。

【0053】

特定の態様では、R₁は、C(O)(C₁-C₂₂アルキル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルケニル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルキニル)、-C(O)(C₁-C₂₂シクロアルキル)、-C(O)(アリール)、又は-C(O)(C₁-C₂₂アルキレンアリール)であり、アルキル、シクロアルキル、及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、及びアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

40

【0054】

いくつかの態様では、R₁は、C₁-C₂₂アルキル又はアリールであり、アルキル及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

50

【 0 0 5 5 】

いくつかの態様では、 R_1 は、Hである。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキルである。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C_1 - C_{22}$ アルケニルである。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキニルである。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C_1 - C_{22}$ シクロアルキルであり、シクロアルキルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様では、 R_1 は、アリアルであり、アリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C_1 - C_{22}$ アルキレンアリアルであり、アリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C(O)(C_1 - C_{22}$ アルキル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C(O)(C_1 - C_{12}$ アルキル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $C(O)(C_1 - C_6$ アルキル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)$ (メチル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)$ (エチル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)$ (プロピル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)$ (ブチル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)(C_1 - C_{22}$ アルケニル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)(C_1 - C_{22}$ アルキニル)である。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)(C_1 - C_{22}$ シクロアルキル)であり、シクロアルキルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様は、 R_1 は、 $-C(O)$ (アリアル)であり、アリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様では、 R_1 は、 $-C(O)(C_1 - C_{22}$ アルキレンアリアル)であり、アリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。

【 0 0 5 6 】

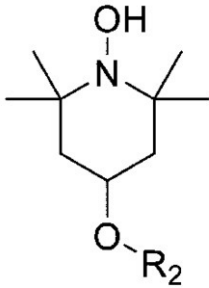
式(I)の化合物の例としては、1 - オキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリン (tetramethylpiperin) - 4 - オール、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - エトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - プロポキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ブトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ペントキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘキシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘプチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - オクチルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ノニルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - デシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ウンデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ドデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - トリデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - テトラデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ペンタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘキサデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘプタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - オクタデシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ノデシルオキシ (nodecyl oxy) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - デシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - イコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ヘニコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - ドコシルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、4 - (フェノキシ)₂ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペ

リジン - 1 - オキシ、4 - (ベンジルオキシ) - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ、又は 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 4 - (ナフタレン - 2 - イルオキシ) ピペリジン - 1 - オキシが挙げられるが、これらに限定されない。

【0057】

他の態様では、第1の阻害剤化合物は、式(II)のものであり、

【化5】



(II)

式中、R₂は、H、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、C₁-C₂₂シクロアルキル、アリール、-C(O)(C₁-C₂₂アルキレン)、-C(O)(C₁-C₂₂アルキル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルケニル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルキニル)、-C(O)(C₁-C₂₂シクロアルキル)、-C(O)(アリール)、及び-C(O)(C₁-C₂₂アルキレン)から選択され、アルキル、アルキレン、シクロアルキル、及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0058】

特定の態様では、R₂は、-C(O)(C₁-C₂₂アルキル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルケニル)、-C(O)(C₁-C₂₂アルキニル)、-C(O)(C₁-C₂₂シクロアルキル)、-C(O)(アリール)、及び-C(O)(C₁-C₂₂アルキレン)であり、アルキル、アルキレン、シクロアルキル、及びアリールは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0059】

いくつかの実施形態では、R₂は、Hである。いくつかの他の実施形態では、R₂は、C₁-C₂₂アルキルである。いくつかの態様では、R₂は、C₁-C₂₂アルケニルである。いくつかの態様では、R₂は、C₁-C₂₂アルキニルである。いくつかの態様では、R₂は、C₁-C₂₂シクロアルキルであり、シクロアルキルは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様では、R₂は、アリールであり、アリールは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様は、R₂は、-C₁-C₂₂アルキレンであり、アルキレンは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂アルケニル、C₁-C₂₂アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されたアリールで任意選択的に置換されている。いくつかの態様では、R₂は、C(O)(C₁-C₂₂アルキル)である。いくつかの態様では、R₂は、C(O)(C₁-C₁₂アルキル)である。いくつかの態様では、R₂は、C(O)(C₁-C₆アルキル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(メチル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(エチル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(プロピル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(ブチル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(C₁-C₂₂アルケニル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(C₁-C₂₂アルキニル)である。いくつかの態様では、R₂は、-C(O)(C₁-C₂₂シクロアルキル)であり、シクロアルキルは、C₁-C₂₂アルキル、C₁-C₂₂

アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様は、 R_2 は、 $-C(O)$ （アリール）であり、アリールは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されている。いくつかの態様は、 R_2 は、 $-C(O)$ （ $C_1 - C_{22}$ アルキレン）であり、アルキレンは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル、 $C_1 - C_{22}$ アルケニル、 $C_1 - C_{22}$ アルキニル、又はアリールの一つ又は複数で任意に置換されたアリールで任意に置換されている。

【0060】

いくつかの態様では、式(II)の化合物は、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリン (tetramethylpiperin) - 1, 4-ジオール、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-プロポキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ブトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ペントキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ヘプチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-オクチルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ノニルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-デシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ウンデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ドデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-トリデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-テトラデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ペンタデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ヘキサデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ヘプタデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-オクタデシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ノデシルオキシ (nonyloxy) - 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-デシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-イコシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ヘニコシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-ドコシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-(フェノキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、4-(ベンジルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン - 1-オール、又は2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-(ナフタレン-2-イルオキシ)ピペリジン - 1-オールである。

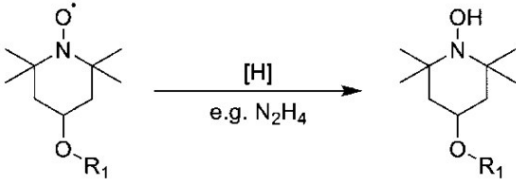
【0061】

特定の態様では、本開示の組成物は、それぞれ式(I)及び(II)の化合物を含み、式中、 R_1 及び R_2 は、同じである。例えば、いくつかの態様では、本開示の組成物は、それぞれ式(I)及び(II)の化合物を含み、式中、 R_1 及び R_2 は、各々独立して、 $-C(O)$ （ $C_1 - C_{22}$ アルキル）である。特定の態様では、本開示の組成物は、それぞれ式(I)及び(II)の第1及び第2の阻害剤化合物を含み、式中、 R_1 及び R_2 は、異なる。

【0062】

ヒドロキシルアミンを有する現在開示されている式(II)の化合物は、対応するニトロキシド(式(I)の化合物)を超える利点、例えば、以下により完全に説明されるように、追加の重合阻害を提供する能力を有する。ニトロキシドのヒドロキシルアミンを生成するための一般的な合成経路は、その対応するニトロキシドを以下のような還元剤で還元することである：

【化 6】

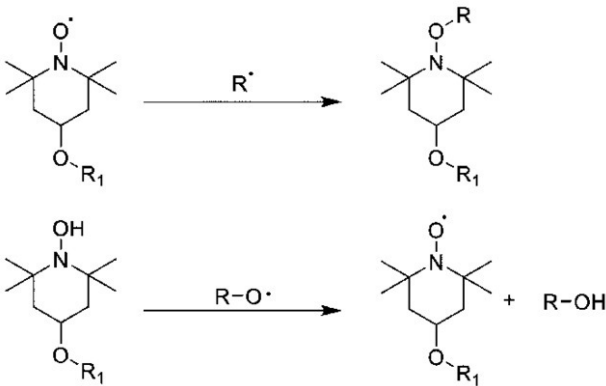


【0063】

ニトロキシドのヒドロキシルアミンは、炭素中心ラジカル開始剤及び酸素中心ラジカル開始剤が存在する場合、対応するニトロキシドと比較して、追加の重合阻害を提供する可能性を有する。これを以下の通り説明する：

10

【化 7】



20

【0064】

ニトロキシドのヒドロキシルアミンは、化合物中の NO-H 結合のその弱さのために優れた水素供与体であり、したがって効率的な抗酸化剤である。抗酸化剤として、ニトロキシドのヒドロキシルアミンは、過酸化ラジカルなどの酸素中心ラジカルと容易に反応し、その対応するニトロキシドに変換される。ニトロキシドは、ほとんど拡散制御された速度で炭素中心フリーラジカルを捕捉することによるそれらの優秀な阻害能力のために、最も有効な阻害剤として一般に知られている。この速度は、フェノール化合物よりも数桁速い。しかしながら、それらの速度論的優位性は、必ずしも有利ではない。例えば、酸素中心ラジカルが優勢なフリーラジカルとして存在する場合、その優位性を失う場合がある。ニトロキシドに関連する別の問題は、プロセス流成分又は他の阻害剤添加剤との非阻害及び望ましくない反応によるその消費である。結果として、所定の阻害効力のために高いニトロキシド阻害剤用量が必要とされることが多く、それによってそれらの使用を経済的に魅力的なものにするか、又は実行不可能にさえする。

30

【0065】

本質的に、ニトロキシドの各ヒドロキシルアミンは、酸素中心ラジカル及び炭素中心ラジカルの両方が存在する場合、1つの水素供与体 + 1つのニトロキシド重合防止剤と等価であり、これはニトロキシドのヒドロキシルアミンによって提供される魅力的な誘因である。すなわち、ニトロキシドの1つのヒドロキシルアミンは、1つの酸素中心ラジカル及び1つの炭素中心ラジカルを排除することができるが、ニトロキシドは、炭素中心ラジカルのみを排除することができる。

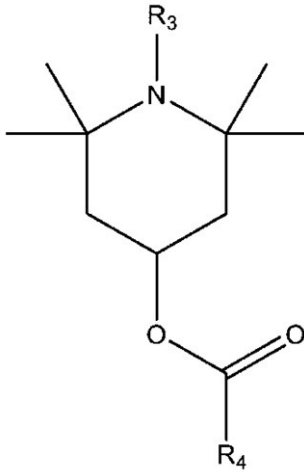
40

【0066】

いくつかの態様では、第1の阻害剤は、式 I I I の化合物であり、

50

【化 8】



(III)

式中、 R_3 は、 $-O\cdot$ 又は $-OH$ であり、 R_4 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルであり、アルキル及びアリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。

【0067】

いくつかの態様では、 R_3 は、 $-O\cdot$ である。いくつかの態様では、 R_3 は、 $-OH$ である。

【0068】

いくつかの態様は、 R_4 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換された $C_1 - C_{22}$ アルキルである。いくつかの態様では、 R_4 は、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されたアリアルである。

【0069】

式(III)の化合物の例としては、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルアセテート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルプロパノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルブチレート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルペンタノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルヘキサノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルヘプタノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルオクタノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルノナノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルデカノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルウンデカノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルドデカノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル2-エチルヘキサノエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルステアレート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルベンゾエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルパルミトエート、1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イルベヘノエート、又は1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-4-イル4-tert-ブチルベンゾエートが挙げられるが、これらに限定されない。

【0070】

いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、式(IV)又は式(V)のフェニレンジアミンであり、

10

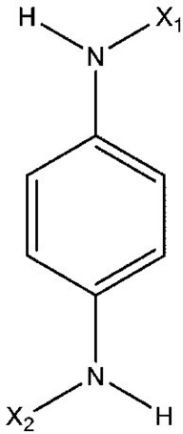
20

30

40

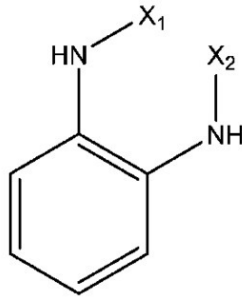
50

【化 9】



パラフェニレンジアミン

(IV)



オルトフェニレンジアミン

(V)

10

式中、 X_1 及び X_2 は、独立して、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルであり、アルキル及びアリアルは、 $C_1 - C_{22}$ アルキル又はアリアルの一つ又は複数で任意に置換されている。

20

【0071】

いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、式(IV)のフェニレンジアミンである。いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、式(V)のフェニレンジアミンである。

【0072】

フェニレンジアミンの例としては、1,2-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジメチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジsec-ブチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-1,4-ジメチルペンチル-1,4-フェニレンジアミン、N,N'-ジアセチル-1,4-フェニレンジアミン、N-tert-ブチル-N'-フェニル-1,4-フェニレンジアミン、及びN,N'-ジフェニル-1,4-フェニレンジアミンが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【0073】

いくつかの態様では、組成物は、2,2',6,6'-テトラメチルピペリジニル-1-オキシル及びアルキル置換1,4-フェニレンジアミンを含む。

【0074】

いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物及び第2の阻害剤化合物から本質的になる。他の態様では、組成物は、有機溶媒、第1の阻害剤、及び第2の阻害剤からなる。

【0075】

いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約80重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約70重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約60重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約50重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約40重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約30重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約20重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%~約10重量%の濃度で組成物中に存在する。

40

【0076】

50

例えば、特定の態様では、第1の阻害剤化合物は、約0.01重量%、約0.1重量%、約1重量%、約5重量%、約10重量%、約15重量%、約20重量%、約25重量%、約30重量%、約35重量%、約40重量%、約45重量%、約50重量%、約55重量%、約60重量%、約65重量%、約70重量%、約75重量%、又は約80重量%の濃度で組成物中に存在する。

【0077】

いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%～約50重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%～約40重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%～約30重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%～約20重量%の濃度で組成物中に存在する。いくつかの態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%～約10重量%の濃度で組成物中に存在する。

10

【0078】

例えば、特定の態様では、第2の阻害剤化合物は、約0.01重量%、約0.1重量%、約1重量%、約5重量%、約10重量%、約15重量%、約20重量%、約25重量%、約30重量%、約35重量%、約40重量%、約45重量%、又は約50重量%の濃度で組成物中に存在する。

【0079】

いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約100:1～約1:100である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約90:1～約1:90である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約80:1～約1:80である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約70:1～約1:70である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約60:1～約1:60である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約50:1～約1:50である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約40:1～約1:40である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約30:1～約1:30である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約20:1～約1:20である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約10:1～約1:10である。いくつかの態様では、第1の阻害剤化合物と第2の阻害剤化合物とのモル比は、約1:1である。

20

30

【0080】

いくつかの態様では、組成物はまた、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オール、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オール、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オール、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オール、4-プロピオノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-プロピオノキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オール、及びビス((2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル)-4-イル)オキサレートからなる群から選択される1つ以上の追加の化合物を含む。いくつかの態様では、組成物はまた、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オールを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オールを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、

40

50

4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オールを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4 - アセトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4 - アセトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オールを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4 - プロピオノキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、4 - プロピオノキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オールを含む。いくつかの態様では、組成物はまた、ビス ((2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル) - 4 - イル) オキサレートを含む。

10

【 0 0 8 1 】

組成物はまた、任意に、一つ又は複数の有機溶媒を含んでもよい。当業者は、本開示の組成物と相溶性である多くの有機溶媒が存在することを理解するであろう。例えば、いくつかの態様では、一つ又は複数の有機溶媒は、酢酸ビニル、ジメチルフタレート、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、高芳香族ナフサ、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ジメチルスルホキシド、N - メチル - 2 - ピロリドン、及びそれらの組み合わせから選択される。特定の態様では、組成物はまた、酢酸ビニルを含む。特定の態様では、組成物はまた、ジメチルフタレートを含む。特定の態様では、組成物はまた、ジメチルホルムアミドを含む。特定の態様では、組成物はまた、トルエンを含む。特定の態様では、組成物はまた、キシレンを含む。特定の態様では、組成物はまた、高芳香族ナフサを含む。特定の態様では、組成物はまた、アセトニトリルを含む。

20

【 0 0 8 2 】

いくつかの態様では、組成物はまた、一つ又は複数のエチレン性不飽和モノマーを含む。当業者は、本開示の組成物と相溶性である多くのエチレン性不飽和モノマーが存在することを理解するであろう。例えば、いくつかの態様では、一つ又は複数のエチレン性不飽和モノマーは、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレート、メタクリレート、1, 3 - ブタジエン、スチレン、イソプレン、(メタ)アクリル酸、及びそれらの組み合わせから選択される。特定の態様では、組成物はまた、酢酸ビニルを含む。特定の態様では、組成物はまた、アクリロニトリルを含む。特定の態様では、組成物はまた、アクリレートを含む。特定の態様では、組成物はまた、メタクリレートを含む。特定の態様では、組成物はまた、1, 3 - ブタジエンを含む。特定の態様では、組成物はまた、スチレンを含む。特定の態様では、組成物はまた、イソプレンを含む。特定の態様では、組成物はまた、(メタ)アクリル酸を含む。

30

【 0 0 8 3 】

いくつかの態様では、本明細書に開示される組成物は、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルを含まない。いくつかの態様では、本明細書に開示される組成物は、4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルを含まない。いくつかの態様では、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル及び4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルは、エチレン性不飽和モノマーに添加されない。

40

【 0 0 8 4 】

本開示はまた、本開示の組成物をモノマーに添加することを含む、モノマーの重合を阻害する方法に関する。いくつかの態様では、有効量の本開示の組成物がモノマーに添加され、有効量は、モノマーの重合を阻害するのに十分な任意の量である。プロセス流は、モノマー及びミセルを含む。

【 0 0 8 5 】

いくつかの態様では、モノマーはエチレン性不飽和モノマーである。いくつかの態様では、モノマーは、酢酸ビニル、アクリロニトリル、アクリレートエステル、メタクリレートエステル、1, 3 - ブタジエン、スチレン、ジビニルベンゼン、イソプレン、シクロペ

50

ンタジエン、ジシクロペンタジエン、アクリル酸、(メタ)アクリル酸から選択されるエチレン性不飽和モノマーであり、それらの組み合わせが開示される。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、酢酸ビニルの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、アクリロニトリルの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、アクリレートエステルの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、メタクリレートエステルの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、1,3-ブタジエンの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、スチレンの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、イソプレンの重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、アクリル酸の重合を阻害するのに有用である。いくつかの態様では、本明細書に開示される方法は、(メタ)アクリル酸の重合を阻害するのに有用である。

10

【0086】

本開示の組成物は、手動又は自動で流体に添加することができる。組成物はまた、連続的及び/又は断続的に添加することもできる。自動添加は、化学物質注入ポンプの使用によって達成され得る。化学物質注入ポンプは、特定の量の重合阻害剤組成物又はその任意の成分を、ある時間間隔で流体に添加するようにプログラムされ得る。別の態様では、化学物質注入ポンプを手動で制御して、特定の量の重合防止剤組成物又はその任意の成分を流体に添加することができる。本開示の重合阻害剤組成物をモノマーに添加することにより、モノマーの重合が阻害される。

20

【0087】

いくつかの態様では、モノマーは、原液として提供される。他の態様では、モノマーは、以下「モノマー溶液」と呼ばれる溶液内に提供される。

【0088】

いくつかの態様では、モノマー溶液はまた、酸、有機溶媒、水、及びそれらの組み合わせから選択される一つ又は複数の追加成分を含む。例えば、いくつかの態様では、モノマー溶液は、酢酸ビニル、ジメチルフタレート、ジメチルホルムアミド、トルエン、エチルトルエン、キシレン、高芳香族ナフサ、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトン、ジクロロメタン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、及びそれらの組み合わせから選択される一つ又は複数の有機溶媒を含む。いくつかの態様では、モノマー溶液は、塩酸、フッ化水素酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウ酸、過塩素酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エタン酸、カプリル酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、及びスベリン酸から選択される一つ又は複数の酸を含む。いくつかの態様では、モノマー溶液は、水を含む。

30

【0089】

いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約10,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約5,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約1,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成物は、第1の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約500ppmであるようにモノマーに添加される。

40

【0090】

いくつかの態様では、組成物は、第2の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約10,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成物は、第2の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約5,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成物は、第2の阻害剤化合物の濃度が約0.1ppm~約1,000ppmであるようにモノマーに添加される。いくつかの態様では、組成

50

物は、第 2 の阻害剤化合物の濃度が約 0 . 1 p p m ~ 約 5 0 0 p p m であるようにモノマーに添加される。

【 0 0 9 1 】

本開示の方法は、抽出プロセス中のモノマーの早期重合を抑制するのに有用である。抽出プロセス中、成分を分離するために溶媒が使用される。抽出溶媒と炭化水素層との間の極性の差は、エマルジョン形成をもたらし、それによって乳化重合のリスクを増加させる。

【 0 0 9 2 】

抽出溶媒の例としては、ジメチルホルムアミド (D M F)、フルフラール、アセトニトリル、N - メチル - 2 - ピロリドンなどが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【 0 0 9 3 】

本開示の方法はまた、製造及び精製プロセス中のスチレンの早期重合を防止するのにも有用である。

【 0 0 9 4 】

本開示の方法はまた、ブタジエン抽出プロセスにおいても有用である。この有用性は、極性有機相と非極性有機相との間のバランスのとれた分配係数から生じる。

【 0 0 9 5 】

いくつかの態様では、本明細書に開示される組成物は、オレフィンの蒸留精製において使用される。例えば、組成物は、蒸留ユニットに入る前にプロセス流に添加することができ、又は組成物は、蒸留ユニット中のプロセス流に添加することができる。

20

【 実施例 】

【 0 0 9 6 】

実施例

【 0 0 9 7 】

実施例 1 : 分配係数

【 0 0 9 8 】

試験は、業界によって現在利用される化学物質 (H T E M P O 及び O T E M P O) を本開示の組成物と比較するために実施した。H T E M P O 1 のエステルは、4 - アセトキシル - 2 , 2 ' , 6 , 6 ' - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルである。H T E M P O 2 のエステルは、4 - プロピオニル - 2 , 2 ' , 6 , 6 ' - テトラメチルピペリジニル - 1 - オキシルである。P D A は、ジ - s e c - ブチル - 4 , 4 ' - フェニレンジアミンである。

30

【 0 0 9 9 】

表 1 は、異なる溶媒の組み合わせの間のいくつかの試験についての分配係数を示す。

【 表 1 】

表 1

重合阻害剤 (P I)	DMF とヘキサンとの間の分配係数
H T E M P O	9 5 : 5
H T E M P O 1 のエステル	8 2 : 1 8
H T E M P O 2 のエステル	7 7 : 2 3
O T E M P O	9 7 : 3

40

重合阻害剤 (P I)	トルエンと水との間の分配係数
H T E M P O	1 8 : 8 2
H T E M P O 1 のエステル	9 2 : 8
H T E M P O 2 のエステル	9 7 : 3

【 0 1 0 0 】

実施例 2 : D M F における 9 5 でのイソプレン重合試験

市販のイソプレンをアルミナカラムに通して、安定剤 4 - t e r t - ブチルカテコール

50

を除去した。100 mLのジャーに、0.2 gの活性重合阻害剤、40 mLのヘプタン、40 mLのDMF、及び攪拌棒を入れた。上記の混合物を室温で30分間攪拌し、10分間沈降させた。

【0101】

DMF相試験：100 mLのジャーに、先に沈降させた2層混合物の0.2 mLの底層、1 mLのアゾビスイソブチロニトリル (azobisisobutyronitrile、AIBN) (0.0004 g/mL) 溶液、イソプレン50 gを入れた。DMFを添加して、総重量100 gの溶液を作製した。約10 mLの上記の混合物を、攪拌棒を備えた12本の圧力管に添加し、95 に加熱した。30分後、及びその後30分ごとに、2本の管をブロックから取り出し、氷浴で冷却することにより重合反応を抑えた。冷却されたポリマー溶液をトルエンですぐに希釈した。液体中の可溶性ポリマーを濁度法により決定した。

10

【0102】

図1は、本開示の組成物が、従来の重合阻害剤HTEMPO及びOTEMPOと比較してイソプレン重合を有意に減少させることを示す。更に、図1は、安定なニトロキシドラジカルとフェニレンジアミンとの組み合わせが相乗作用をもたらすことを示す。

【0103】

図1及び図2において、「試作品1」は、約22重量%の4-アセトキシTEMPO、約5~8重量%のHTEMPO、HTEMPOH、及び4-アセトキシTEMPOのヒドロキシルアミン、並びに約70%のDMFであり、「試作品2」は、「試作品1」+PDAであり、「市販品」は、10%のHTEMPO水溶液であり、「PDA」は、先に定義した通りである。

20

【0104】

実施例3：ヘプタンにおける95 でのイソプレン重合試験

【0105】

ヘプタン相：100 mLのジャーに、先に沈降させた2層混合物の5.0 mLの最上層、1 mLのAIBN (0.0004 g/mL) 溶液、イソプレン50 gを入れた。ヘキサンを添加して、総重量100 gの溶液を作製した。約13 mLの上記の混合物を、攪拌棒を備えた12本の圧力管に添加し、95 に加熱した。30分後、及びその後30分ごとに、2本の管をブロックから取り出し、氷浴で冷却することにより重合反応を抑えた。冷却されたポリマー溶液をトルエンですぐに希釈した。液体中の可溶性ポリマーを濁度法により決定した。結果は、図2に見ることができる。図2の傾向線を作成するために使用したデータを表2に見ることができる。

30

【0106】

表2：図2のヘプタン相における重合成長データ (ポリイソプレン w/w%)

40

50

【表 2】

時間	試作品 1 (ニトロキシドのみ)	市販品	試作品 2 (PDA+ニトロキシド)	PDA
0	0	0	0	0
30	0.00%	0.01%	0.00%	0.10%
60	0.00%	0.06%	0.00%	0.24%
90	0.00%	0.17%	0.00%	0.45%
120	0.00%	0.23%	0.00%	0.83%
180	0.00%	0.44%	0.00%	1.05%
240	0.00%	0.48%	0.00%	1.20%

10

20

【0107】

本明細書で開示及び特許請求される組成物及び方法の全ては、本開示を考慮して、過度の実験を伴わずに作製及び実行され得る。本発明は、多くの異なる形態で具現化され得、本発明の特定の好ましい態様が、本明細書で詳細に説明される。本開示は、本発明の原理の例示であり、本発明を例証された特定の態様に限定することを意図するものではない。加えて、異なるように明示的に述べられない限り、用語「a (ある1つの)」又は「an (ある1つの)」は、「少なくとも1つ」又は「一つ又は複数」を含むことを意図する。例えば、「阻害剤」は、「少なくとも1つの阻害剤」又は「一つ又は複数の阻害剤」を含むことを意図する。

30

【0108】

絶対的な用語又は近似的な用語のいずれかで示される任意の範囲は、両方を包含することを意図しており、本明細書で使用される任意の定義は、明確にすることを意図するものであり、限定することを意図するものではない。本発明の広範な範囲を明記する数値範囲及びパラメータは、近似値ではあるものの、特定の実施例で明記される数値は、可能な限り正確に報告される。しかしながら、いかなる数値も、それらのそれぞれの試験測定値において見られる標準偏差に必然的に起因する特定の誤差を本質的に含む。更に、本明細書に開示される全ての範囲は、その中に包含されるあらゆる部分範囲(全ての小数値及び全体値を含む)を包含するものとして理解されるべきである。

40

【0109】

本明細書に開示される任意の組成物は、本明細書に開示される任意の要素、成分、及び/若しくは原料、又は本明細書に開示される要素、成分、若しくは原料のうち2つ以上の任意の組み合わせを含み得るか、それらからなり得るか、又はそれらから本質的になり得る。

【0110】

本明細書に開示される任意の方法は、本明細書に開示される任意の方法工程、又は本明細書に開示される方法工程のうち2つ以上の任意の組み合わせを含み得るか、それらからなり得るか、又はそれらから本質的になり得る。

【0111】

「含む (including)」、「含有する (containing)」、又は「によって特徴付けら

50

れる (characterized by) 」と同義である「含む (comprising) 」という移行句は、包括的又はオープンエンドであり、追加の列挙されていない要素、成分、原料、及び / 又は方法工程を除外しない。

【 0 1 1 2 】

「からなる (consisting of) 」という移行句は、特許請求の範囲に明記されていない任意の要素、成分、原料、及び / 又は方法工程を除外する。

【 0 1 1 3 】

「から本質的になる (consisting essentially of) 」という移行句は、特許請求の範囲を、特定の要素、成分、原料及び / 又は工程、並びに特許請求される発明の基本的及び新規特徴に実質的に影響を及ぼさないものに限定する。

10

【 0 1 1 4 】

本明細書で使用される場合、「約」という用語は、それらのそれぞれの試験測定値において見られる標準偏差から生じる誤差内にある引用された値を指し、それらの誤差が判定され得ない場合、「約」は、例えば、引用された値の 5 % 以内を指し得る。

【 0 1 1 5 】

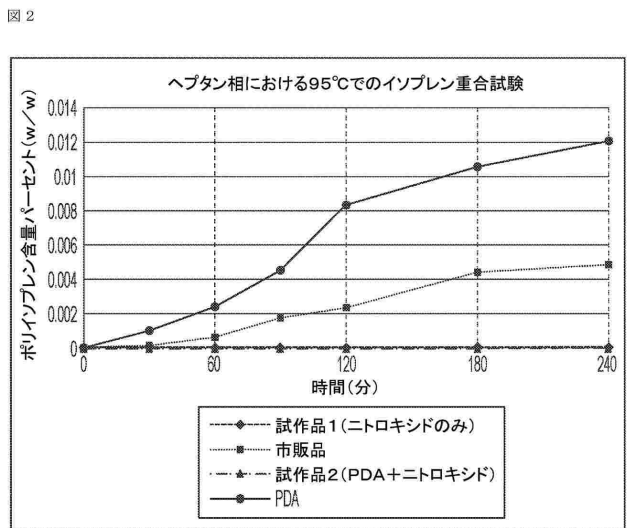
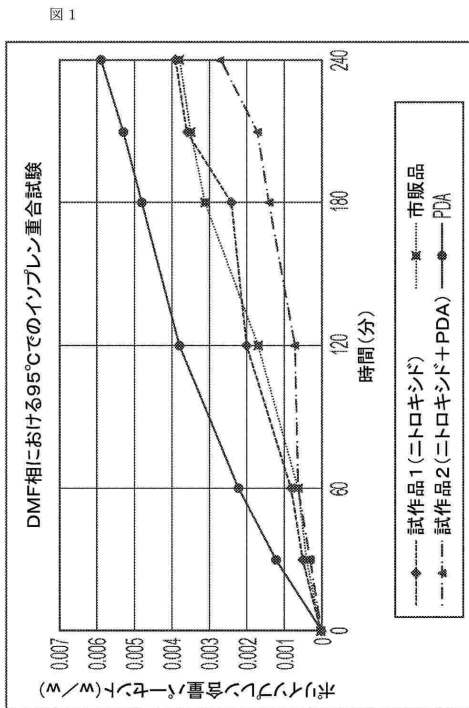
更に、本発明は、本明細書に記載の様々な態様の一部又は全てのあらゆる可能な組み合わせを包含する。また、本明細書に記載される本発明の好ましい態様に対する様々な変更及び修正が、当業者にとって明らかであろうことも理解されるべきである。このような変更及び修正は、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく、かつその意図される利点を縮小することなく行われ得る。したがって、このような変更及び修正は、添付の特許請求の範囲によって網羅されることが意図される。

20

【 図面 】

【 図 1 】

【 図 2 】



30

40

50

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/065048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV. C07B63/04 C08F2/22 C07C7/20		
ADD.		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07B C07C C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 248 757 B1 (CHEMTURA CORP [US]) 14 November 2007 (2007-11-14) paragraph [0001] paragraph [0052] paragraph [0062]	1-20
X	US 10 112 888 B2 (ECOLAB USA INC [US]); ECOLAB USA INC [US] 30 October 2018 (2018-10-30) figure 3 column 1, lines 1-7 column 4, line 3 - line 14 column 5, line 40 - line 49 examples	1-20
	----- -/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents :		
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
6 July 2023	14/07/2023	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Thomas, Dominik	

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2023/065048

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 670 800 B1 (NALCO CO [US]) 17 January 2018 (2018-01-17) example 3 paragraph [0036] paragraph [0039] claims <p style="text-align: center;">-----</p>	1-20

10

20

30

40

1

50

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2023/065048

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1248757	B1	14-11-2007	AR 027218 A1	19-03-2003
			AT 378308 T	15-11-2007
			BR 0016984 A	03-12-2002
			CA 2395620 A1	26-07-2001
			DE 60037140 T2	11-09-2008
			EP 1248757 A1	16-10-2002
			ES 2293930 T3	01-04-2008
			JP 2003520259 A	02-07-2003
			KR 20020070478 A	09-09-2002
			MX PA02007029 A	13-12-2002
			MY 128272 A	31-01-2007
			TW 562791 B	21-11-2003
			US 6403850 B1	11-06-2002
			WO 0153235 A1	26-07-2001
US 10112888	B2	30-10-2018	BR 112016012507 A2	08-08-2017
			CA 2932254 A1	11-06-2015
			CN 105793292 A	20-07-2016
			CN 108752502 A	06-11-2018
			EP 3077420 A1	12-10-2016
			JP 6594877 B2	23-10-2019
			JP 2017503871 A	02-02-2017
			KR 20160093679 A	08-08-2016
			KR 20210016097 A	10-02-2021
			MY 176038 A	22-07-2020
			RU 2016120939 A	30-11-2017
			SG 10201708136X A	29-11-2017
			SG 11201604520V A	28-07-2016
			US 2015152053 A1	04-06-2015
US 2016244398 A1	25-08-2016			
US 2019023642 A1	24-01-2019			
US 2019241496 A1	08-08-2019			
WO 2015084843 A1	11-06-2015			
EP 2670800	B1	17-01-2018	CN 103339179 A	02-10-2013
			EP 2670800 A2	11-12-2013
			ES 2665976 T3	30-04-2018
			JP 5706973 B2	22-04-2015
			JP 2014507533 A	27-03-2014
			KR 20130119969 A	01-11-2013
			TW 201249794 A	16-12-2012
			US 2012203020 A1	09-08-2012
WO 2012106410 A2	09-08-2012			

10

20

30

40

フロントページの続き

,MC,ME,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MU,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

- (72)発明者 チェンシン シー
 アメリカ合衆国, テキサス 77494, ケイティー, プリン ブランチ レーン 26719
- (72)発明者 ペドロ ジョルジェ カルバーリョ カンポス
 ポルトガル国, ベーサー 4925-576, ペーレ, 1701, エストラダ ダ コスタ
- (72)発明者 デビー ロッサーナ
 アメリカ合衆国, テキサス 77377, トンボール, パウダー ミル ドライブ 23322
- (72)発明者 ジョナサン マセレ
 アメリカ合衆国, テキサス 77407, リッチモンド, ジョンストーン ペイズリー コート 1
 1527
- F ターム (参考) 4H025 AA34 AA36
 4J011 NA02 NA13 NA17 NB01