



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월28일
(11) 등록번호 10-1099843
(24) 등록일자 2011년12월21일

(51) Int. Cl.
C07C 215/16 (2006.01) C09K 15/20 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2005-7020071
(22) 출원일자(국제출원일자) 2004년03월10일
심사청구일자 2009년03월10일
(85) 번역문제출일자 2005년10월21일
(65) 공개번호 10-2006-0006054
(43) 공개일자 2006년01월18일
(86) 국제출원번호 PCT/US2004/007227
(87) 국제공개번호 WO 2004/096951
국제공개일자 2004년11월11일
(30) 우선권주장
10/422,521 2003년04월24일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP00663446 A2*
JP07234201 A
US20020061946 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕, 웨넥테디, 원 리버 로우드
(72) 발명자
링크 존
미국 텍사스주 77346 홈블 타마론 드라이브 20427
엘딘 셰리프
미국 텍사스주 77081 후스톤 아스펜 스트리트
5540
(74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이지민

(54) 수용성 펜일렌다이아민 조성물, 및 에틸렌형 불포화 화합물 및 단량체의 안정화 방법

(57) 요약

본 발명은 에틸렌형 불포화 단량체의 중합을 억제하는 조성물 및 방법을 제공한다. 이러한 조성물은 수용성 펜일렌다이아민 조성물을 포함한다.

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

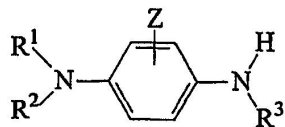
청구항 10

삭제

청구항 11

(a) 에틸렌형 불포화 단량체, 및 (b) 하기 화학식 2를 갖는 하나 이상의 수용성 화합물을 포함하는 내중합(resistant to polymerization) 조성물로서, 수용성인 조성물:

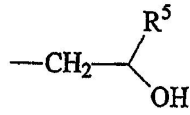
화학식 2



상기 식에서,

$\text{—CH}_2\text{—CH(R}^5\text{)OH}$ 이고;
 R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은

R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, $\text{C}_1\text{—C}_{18}$ 알킬, $\text{C}_1\text{—C}_{20}$ 하이드록시알킬, —O—R^6 , —S—R^6 , $\text{—N—(R}^7\text{)(R}^8\text{)}$, 6 내지 12개의



고리 탄소를 갖는 아릴 및

R^5 는 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{10} 알켄일, C_1-C_{10} 알킨일, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알킬, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알켄일, 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴, N, O 및 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-O-R^6$, $-S-R^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{10} 알켄일, C_1-C_{10} 알킨일, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알킬, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알켄일, 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴 및 N, O 및 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

물과 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택되는 용매를 추가로 포함하는 조성물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

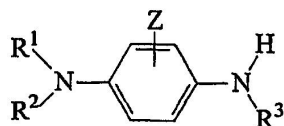
청구항 16

삭제

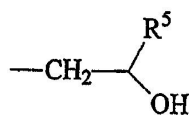
청구항 17

탄화수소 가공동안 오염(fouling) 및/또는 침전물 형성이 일어날 수 있는 위치 또는 이의 상류의 탄화수소 스트림에 유효량의 하기 화학식 2를 갖는 하나 이상의 수용성 화합물을 포함하는 조성물을 투입하는 단계를 포함하는, 오염 및 침전물 형성을 감소시키거나 또는 억제시키는 방법으로서, 상기 조성물이 수용성인 방법:

화학식 2

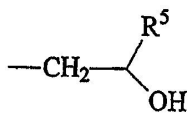


상기 식에서,



R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은

R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬, C_1-C_{20} 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$, 6 내지 12개의



고리 탄소를 갖는 아릴 및 로 이루어진 군으로부터 선택되고;

R^5 는 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{20} 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

Z는 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{10} 알켄일, C_1-C_{10} 알킨일, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알킬, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알켄일, 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴, N, O 및 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-O-R^6$, $-S-R^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{10} 알켄일, C_1-C_{10} 알킨일, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알킬, 1 내지 3개의 고리 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 갖는 사이클로알켄일, 6 내지 12개의 고리 탄소를 갖는 아릴 및 N, O 및 S로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자를 갖는 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

투입 전에 수용성 화합물을 용매와 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 수용성 펜일렌다이아민 조성물 및 에틸렌형 불포화 탄화수소의 중합을 억제하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 정제 공정동안, 탄화수소 스트림은 종종 승온에 노출되어 목적 단량체의 조기 중합을 유도할 수 있다. 조기 중합은 목적 단량체 최종 산물의 양을 감소시킬 뿐만 아니라 공정 장치내 오염(fouling) 및 침적물 형성으로 인해 효율의 손실을 일으킨다.

[0003] 중합체 형성을 감소시키거나 방지하기 위하여, 안정화 조성물 또는 억제제 조성물을, 중합이 일어날 수 있는 위치(예컨대 증류가 수행되는 위치) 또는 이의 상류의 탄화수소 스트림에 도입하곤 하였다.

[0004] 펜일렌다이아민(PDA)은 산화방지제 및 중합 억제제로서 광범위하게 사용된다. 그러나, 이들의 사용은 PDA가 가용성인 탄화수소 스트림에 제한된다. 다양한 PDA, 상이한 PDA들의 조합물, 및 탄화수소 유체를 안정화시키기

위한 기타 억제제와 PDA의 조합물의 용도에 관한 많은 특허들이 있다.

[0005] 이중에서 엘딘(Eldin)에 의한 미국 특허 제 6,200,461 호는 아미노펜놀 화합물 및 PDA 또는 하이드록실아민의 조합물을 첨가함으로써 가공 및 저장 조건하에 에틸렌형 불포화 탄화수소의 중합을 억제하는 방법 및 조성물을 개시하였다. 다른 조합물도 사용되었다. 이들은 아한세트(Arhancet)에 의한 미국 특허 제 5,489,718 호에 개시된 바와 같은 PDA와 옥심 화합물 및 하이드록실아민을 포함하는 억제제 조합물을 포함한다. 다른 예로는 아한세트에 의한 미국 특허 제 5,396,004 호에 개시된 바와 같은 PDA와 하이드록실아민의 조합물 및 아한세트에 의한 미국 특허 제 5,416,258 호에 개시된 바와 같은 PDA와 하이드록시톨루엔 화합물의 조합물을 들 수 있다.

[0006] 특정한 PDA 화합물의 예는 승온 가공, 저장 및 수송동안 스티렌의 중합을 억제하는데 유용한, 하나 이상의 N-H 결합 및 장애 페놀을 갖는 PDA 화합물을 포함하는 조성물을 개시하는 롤링(Rolling)에 의한 미국 특허 제 4,929,778 호에 찾을 수 있다. 아브루스카토(Abruscato) 등에 의한 미국 특허 제 4,774,374 호는 산소와 N-아릴-N'-알킬-p-펜일렌다이아민의 반응에 의해 형성되는 산소화된 화합물을 개시하였다.

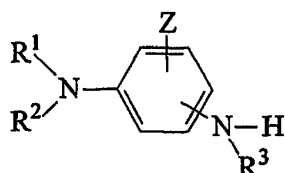
[0007] 이러한 문헌들은 각각 에틸렌형 불포화 단량체의 조기 중합을 감소시키는 조성물 및 방법을 제공하였지만, 이들은 일반적으로 가용성이고 물의 존재를 포함하지 않는 탄화수소 가공 및 저장에 제한된다. 따라서, 현재 입수 가능한 PDA 억제제는 수상이 존재하는, 수용성을 갖는 단량체의 조기 중합을 방지하는 것에 관해서는 적절하게 해결하지 못하였다.

[0008] 따라서, 에틸렌형 불포화 단량체의 중합을 감소시키거나 방지하기 위한 수용성 조성물을 제공하는 것이 요구되고 있다. 바람직하게, 이러한 조성물은 산화방지제/자유-라디칼 중합 억제제로서 작용하는 수용성 펜일렌다이아민 조성물을 포함한다.

[0009] 발명의 요약

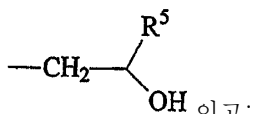
[0010] 본 발명은 산화방지제/자유-라디칼 중합 억제제로서 작용하는 수용성 펜일렌다이아민 조성물을 제공하는 것이다. 이러한 화합물은 하기 화학식 1을 갖는다:

화학식 1



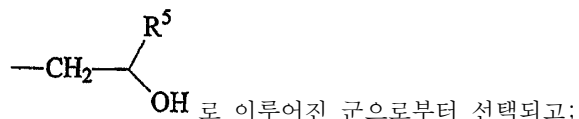
[0011]

[0012] 상기 식에서,



[0013] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은

[0014] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-C(O)R^6$, $-C(S)R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$, 아릴 및



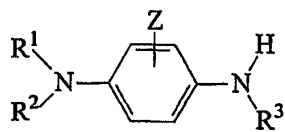
[0015] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, O, S, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0016] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-O-R^6$, $-S-R^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

[0017] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0018] 바람직하게 상기 화합물은 하기 화학식 2를 갖는다.

화학식 2

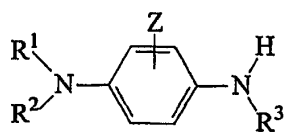


[0019]

[0020] 내중합(resistant to polymerization) 조성물을 제조하기 위해, 상기 화학식 1의 화합물을 에틸렌형 불포화 단량체를 포함하는 조성물에 첨가할 수 있다. 단량체 조성물에 본 발명의 수용성 펜일렌다이아민 조성물을 첨가하는 것은 조성물의 합성, 가공 또는 저장동안 일어날 수 있다.

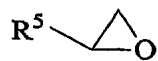
[0021] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 2의 펜일렌다이아민 화합물과 하기 화학식 V의 헤테로환형 화합물의 반응 산물을 포함한다:

[0022] 화학식 2



[0023]

화학식 5



[0024]

[0025] 상기 식에서,

[0026] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 수소이고;

[0027] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-C(O)R^6$, $-C(S)R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

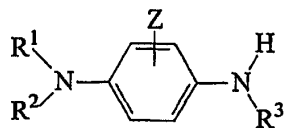
[0028] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-O-R^6$, $-S-R^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

[0029] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0030] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0031] 본 발명의 또다른 양태는 하기 화학식 2의 펜일렌다이아민 화합물을 하기 화학식 5의 헤테로환형 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 수용성 펜일렌다이아민 조성물의 제조방법을 제공한다:

[0032] 화학식 2



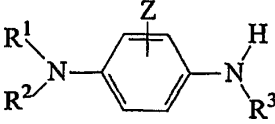
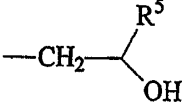
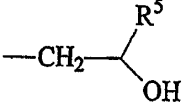
[0033]

[0034] 화학식 5



[0035]

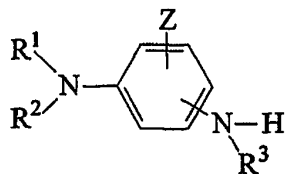
[0036] 상기 식에서,

- [0037] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 수소이고;
- [0038] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 하이드록시알킬, $-OR^6$, $-SR^6$, $-C(O)R^6$, $-C(S)R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0039] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-OR^6$, $-SR^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;
- [0040] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-OR^6$, $-SR^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0041] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0042] 본 발명의 추가의 양태는 탄화수소 가공동안 오염 및/또는 침전물 형성이 일어날 수 있는 위치 또는 이의 상류의 탄화수소 스트림에 유효량의 하기 화학식 2를 갖는 하나 이상의 수용성 화합물을 투입하는 단계를 포함하는, 오염 및 침전물 형성을 감소시키거나 억제시키는 방법으로서, 상기 조성물이 수용성인 방법을 제공한다:
- [0043] 화학식 2
- [0044] 
- [0045] 상기 식에서,
- [0046]  R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은
- [0047] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, C_1-C_{18} 알킬, 하이드록시알킬, $-OR^6$, $-SR^6$, $-N-(R^7)(R^8)$, 아릴 및
- [0048]  로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0048] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-OR^6$, $-SR^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;
- [0049] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-OR^6$, $-SR^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;
- [0050] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

발명의 상세한 설명

- [0051] 본 발명은 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다:

[0052] 화학식 1



[0053]

[0054] 상기 식에서,

[0055] NHR^3 기는 임의의 오르토, 파라 및 메타 위치에 존재할 수 있고;

[0056] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 이고;

[0057] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-\text{O}-\text{R}^6$, $-\text{S}-\text{R}^6$, $-\text{C}(\text{O})\text{R}^6$, $-\text{C}(\text{S})\text{R}^6$, $-\text{N}-(\text{R}^7)(\text{R}^8)$, 아릴 및

로 이루어진 군으로부터 선택되고;

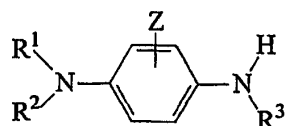
[0058] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, O, S, $-\text{O}-\text{R}^6$, $-\text{S}-\text{R}^6$, $-\text{N}-(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0059] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{O}-\text{R}^6$, $-\text{S}-\text{R}^6$ 및 $-\text{N}-(\text{R}^7)(\text{R}^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

[0060] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0061] 바람직하게 상기 화합물은 하기 화학식 2를 갖는다.

[0062] 화학식 2



[0063]

[0064] "알킬"이란 용어는 바람직하게 주쇄 중에 1 내지 20개의 탄소를 갖는, 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 포화 탄화수소 기를 포함하는 것을 의미한다. 비치환된 기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, n-부틸, t-부틸, 아이소부틸, 펜틸, 헥실, 아이소헥실, 헵틸, 4,4-다이메틸 펜틸, 옥틸, 2,2,4-트라이메틸펜틸, 논일, 데실, 운데실, 도데실 등을 들 수 있다. 치환기로는 할로젠, 하이드록시 또는 아릴 기를 들 수 있다.

[0065] "하이드록시알킬"이란 용어는 하나 이상의 하이드록시 기 치환기를 갖는, 전술된 바와 같은 알킬 기를 포함하는 것을 의미한다.

[0066] "알켄일"이란 용어는 쇠 중에 탄소 대 탄소 이중 결합을 하나 이상 포함하고, 바람직하게 통상 쇠 중에 2 내지 10개의 탄소를 포함하는, 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 비치환된 알켄일 기의 예로는 에틸, 프로펜일, 아이소부텐일, 부텐일, 펜텐일, 헥센일, 헵텐일, 옥텐일, 논엔일, 데센일 등을 들 수 있다. 치환기로는 전술된 것들을 들 수 있다.

[0067] "알킨일"이란 용어는 쇠 중에 탄소 대 탄소 삼중 결합을 하나 이상 포함하고, 바람직하게 통상 쇠 중에 2 내지 10개의 탄소를 포함하는 치환되거나 비치환된 직쇄 또는 분지쇄 탄화수소 기를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 비치환된 기의 예로는 에틴일, 프로핀일, 부틴일, 펜틴일, 헥신일, 헵틴일, 옥틴일, 논인일, 데신일 등을 들 수 있다. 치환기로는 전술된 것들을 들 수 있다.

[0068] "사이클로알킬"이란 용어는 바람직하게 1 내지 3개의 고리, 및 고리당 3 내지 7개의 탄소를 포함하는 치환되거나

나 비치환된 포화 환형 탄화수소 고리계를 포함하는 것을 의미한다. 이러한 비치환된 기의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 사이클로헵틸, 사이클로옥틸, 사이클로데실, 사이클로도데실 및 아다만틸을 들 수 있다. 치환기로는 전술된 바와 같은 하나 이상의 알킬 기, 또는 알킬 치환기로서 전술된 바와 같은 하나 이상의 기를 들 수 있다.

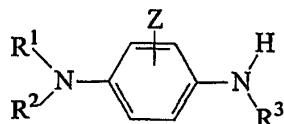
[0069] "사이클로알켄일"이란 용어는 사이클로알킬에 대해 전술된 바와 같이 치환되거나 비치환될 수 있는 탄화수소 고리계가, 부분적으로 불포화 고리를 형성하는 탄소 대 탄소 이중 결합을 하나 이상 추가로 포함하는 것을 의미한다. 이들은 전술된 바와 같은 치환기를 포함할 수도 있다.

[0070] "헤테로사이클로" 또는 헤테로환형"이란 용어는 하나 이상의 고리 중에 하나 이상의 헤테로원자(예컨대 N, O 및 S)를 갖는 치환되거나 비치환된 완전 포화 또는 불포화 방향족 또는 비방향족 환형 기, 바람직하게 각 고리 중에 3 내지 6개의 원자를 갖는 단환형 또는 이환형 기를 포함하는 것을 의미한다. 헤테로사이클로 기는 고리계의 임의의 탄소 또는 헤테로원자를 통해 결합될 수 있다. 헤테로환형 기의 예로는 티에닐, 퓨릴, 피롤릴, 피리딘, 이미다졸일, 피롤리딘일, 피페리딘일, 아제핀일, 인돌일, 아이소인돌일, 퀴놀린일, 아이소퀴놀린일, 벤조티아졸일, 벤조사졸일, 벤즈이미다졸일, 벤조사다이아졸일 및 벤조푸라잔일을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이들은 또한 전술된 치환기들을 포함할 수 있다.

[0071] "아릴"이란 용어는 단환형, 이환형 또는 삼환형 방향족 기, 바람직하게는 단지 탄소 고리 원자 및 6 내지 12개의 고리 탄소를 포함하는 하나 또는 두 개의 고리를 포함하는 것을 의미한다. "아릴"이라는 용어는 또한 부착점이 방향족 부분에 존재하는 단환형 사이클로알킬 또는 단환형 헤테로사이클에 융합된 아릴 기를 지칭할 수 있다. 아릴 기의 예로는 페닐, 바이페닐 및 나프틸을 들 수 있다. 사이클로알킬에 융합된 아릴 고리는 인단일, 인텐일 및 테트라하이드로나프틸을 포함한다. 헤테로환형 기에 융합된 아릴 기의 예로는 2,3-다이하이드로벤조푸란일, 벤조피란일, 1,4-벤조다이옥산일 등을 들 수 있다. 치환기로는 전술된 것 뿐만 아니라 니트로 기를 들 수 있다.

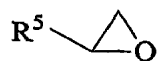
[0072] 본 발명의 수용성 펜일렌다이아민 화합물은 하기 화학식 2의 펜일렌다이아민 화합물과 하기 화학식 2의 헤테로환형 화합물의 반응에 의해 형성될 수 있다:

[0073] 화학식 2



[0074]

[0075] 화학식 5



[0076]

[0077] 상기 식에서,

[0078] R^1 , R^2 및 R^3 중 하나 이상은 수소이고;

[0079] R^1 , R^2 및 R^3 은 독립적으로 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-C(O)R^6$, $-C(S)R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

[0080] Z는 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴, 헤테로사이클로, $-CN$, $-NO_2$, $-O-R^6$, $-S-R^6$ 및 $-N-(R^7)(R^8)$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환기를 포함하고;

[0081] R^5 는 수소, 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고;

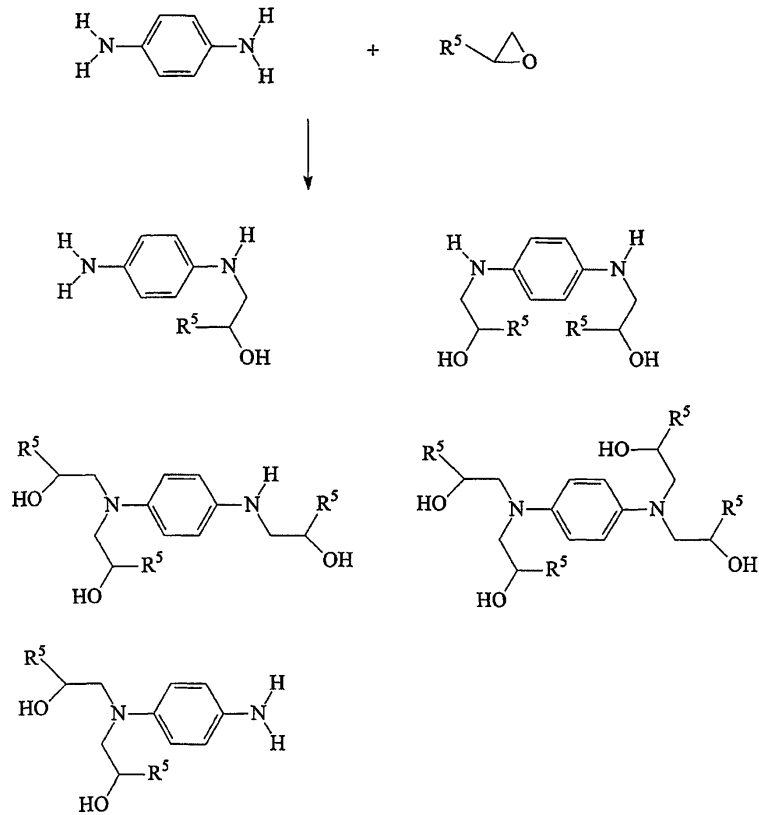
[0082] R^6 , R^7 및 R^8 은 독립적으로 수소, 알킬, 알켄일, 알킨일, 사이클로알킬, 사이클로알켄일, 아릴 및 헤테로사이클로로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0083] 바람직하게, 헤테로환형 화합물은 프로필렌 옥사이드 또는 부틸렌 옥사이드이다.

[0084] 이러한 반응은 크로마토그래피를 비롯한 당분야에 공지된 임의의 다양한 방법에 의해 분리될 수 있는 반응 산물

의 혼합물을 제조한다. 예를 들어, 1,4-펜일렌다이아민과 치환된 헤테로환형 화합물의 반응은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같은 5개의 상이한 산물의 혼합물을 제조할 수 있다:

반응식 1

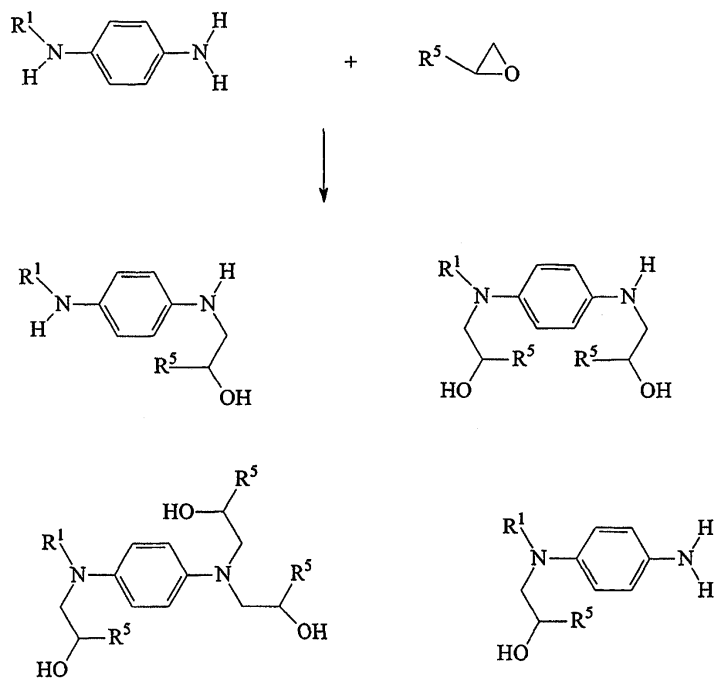


[0085]

[0086]

유사하게, 펜일렌다이아민 출발 물질이 비수소 치환을 포함하는 경우, 치환된 헤테로환형 화합물과의 반응 산물은 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같은 반응에 의해 나타난다:

반응식 2



[0087]

[0088]

1,4-펜일렌다이아민과 프로필렌 옥사이드의 반응은 또한 N,N'-다이하이드록시프로필펜일렌다이아민, N,N'-다이하

이드록시프로필펜일렌다이아민, N-하이드록시프로필펜일렌다이아민, N,N,N'-트라이하이드록시프로필펜일렌다이아민 및 N,N,N'-테트라하이드록시프로필펜일렌다이아민을 포함하는 산물의 혼합물을 제조할 수 있다.

[0089] 본 발명의 펜일렌다이아민 화합물은 산화방지제/자유-라디칼 중합 개시제로서 유용하다. 바꾸어 말해, 이들은 중합을 억제시킴으로써 에틸렌형 불포화 단량체를 비롯한 탄화수소 조성물을 안정화시키는데 유용하다. 이들은 단량체가 승온, 예를 들어 약 125°C 이하를 거치는 것을 비롯한 모든 가공 및 저장 조건하에서 억제제로서 유용하다.

[0090] 수용성 펜일렌다이아민 조성물은 다양한 에틸렌형 불포화 단량체이다. 이들은 바이닐 방향족 화합물, 예컨대 스티렌, 치환된 스티렌, 다이바이닐벤젠, 바이닐 톨루엔 및 바이닐 나프탈렌, 및 다른 에틸렌형 불포화 단량체, 예컨대 아크릴산, 알킬 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 부타디엔, 다이사이클로펜타디엔, 시아노아크릴레이트, 아이소프렌 및 프로필렌을 포함하나, 이에 한정되지는 않는다.

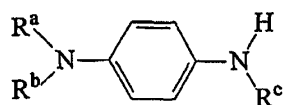
[0091] 본 발명의 방법에 있어서, 유용한 수용성 펜일렌다이아민 조성물은 효과적인 중합 억제제를 위해 하나 이상의 "-NH" 기를 포함한다. 중합 억제제로서 본 발명의 방법에서 사용되는 하나 이상의 "-NH" 기를 갖는 수용성 펜일렌다이아민 조성물의 유효량은 중합을 억제시키기에 충분한 양으로서, 단량체가 합성되고, 가공되고/거나 저장되는 조건에 따라 변할 수 있다. 몇가지 인자들은 목적하는 억제제의 양에 영향을 미친다. 억제제 양의 증가를 요하는 인자는 단량체 농도를 증가시키고 온도를 증가시킨다.

[0092] 일반적으로, 본 발명의 수용성 펜일렌다이아민 조성물의 유효 농도는 약 0.5 내지 약 2000ppm, 보다 바람직하게는 약 1 내지 약 50ppm이다. 조성물은 조기 중합이 일어날 수 있는 탄화수소 분해(cracking) 공정, 예비가열, 증류, 수소화, 추출 등을 포함하는 많은 탄화수소 가공 단계에 사용될 수 있다. 수용성 펜일렌다이아민 조성물은 이러한 가공 과정의 상류 위치에 첨가될 수 있다.

[0093] 수용성 펜일렌다이아민 조성물은 먼저 용매와 예비혼합된 후 물 스트림, 탄화수소 스트림 또는 단독 단량체 조성물에 첨가될 수 있다. 수용성 펜일렌다이아민 조성물의 예비혼합물이 바람직할 경우, 용매, 예컨대 물 또는 유기용매(예를 들어 메탄올, 에탄올, 아세톤, 피리딘, 니트로벤젠, n-헥사데칸, n-헥산, 염화메틸렌, 다이메틸설파이드, 클로로포름, 삼염화탄소, 벤젠, 글리콜, 에스터 및 에테르를 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다)와 먼저 혼합될 수 있다.

[0094] 당분야에 공지된 다른 억제제 또는 오염방지제(antifoulant)는 본 발명의 수용성 펜일렌다이아민 화합물과 혼합될 수 있다. 이들은 다른 펜일렌다이아민, 하이드록실아민, 니트록사이드, 및 장애 폐놀을 포함할 수 있다. 추가의 펜일렌다이아민 조성물을 포함하는 조성물이 바람직할 때, 추가의 펜일렌다이아민은 하기 화학식 3을 가질 수 있다:

화학식 3



[0095]

[0096] 상기 식에서,

[0097] R^a , R^b 및 R^c 는 독립적으로 수소, C_1 - C_{18} 알킬, 하이드록시알킬, $-O-R^6$, $-S-R^6$, $-N-(R^7)(R^8)$ 및 아틸로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0098] 본 발명의 수용성 펜일렌다이아민 조성물은 통상의 펜일렌다이아민 억제제에 비해 보다 광범위한 다양한 용도를 갖는다. 예를 들어, 아크릴로니트릴의 가공동안, 물과 접촉되어 물 영역 중에 오염 및 침전물 형성이 일어난다. 수용성이 아닌 펜일렌다이아민 조성물은 이러한 상황에서 억제제로서 효과적이지 않다.

[0099] PDA, 예컨대 N-(1,4-다이메틸펜틸)-N'-펜일-p-펜일렌다이아민 및 N-(1,3-다이메틸부틸)-N-펜일-p-펜일렌다이아민은 물과 혼화되지 않는다. 대신, 이들은 물에 첨가될 때, 분리되어 두 개의 구별되는 층, PDA 층 및 물 층을 형성한다. 그러나, 본 발명의 PDA는 물과 완전히 혼화된다. 물에 첨가될 때, 본 발명의 PDA는 별개의 층, 즉 수상과 탄화수소상 간의 구획을 형성하지 않으며, 이는 바이닐 단량체 자유-라디칼 중합 억제제를 제공한다.

[0100] 본 발명의 이러한 특징 및 장점은 본 발명의 예시를 목적으로 제공되는 하기 실시예에 의해 보다 완전히 나타나, 이는 어떠한 방법으로든 본 발명을 한정하는 것으로 해석되지 않는다.

실시예

[0101] 아크릴로니트릴을 반응성 바이닐 단량체를 나타내는 것으로 선택하였다. 본 발명의 수용성 폴리에틸렌다이아민(PDA)을 아크릴로니트릴에서 시험하였다. 또한, 통상의 중합 억제제를 사용하여 비교 실험을 수행하였다. 비교 억제제 조성물은 하기 표 1에 나타내었고, 시험된 본 발명의 억제제 조성물은 하기 표 2에 나타내었다. 억제제 이름 뒤에 있는 괄호안의 내용은 조성물 중 하나 이상의 억제제의 중합비를 나타낸다.

표 1

비교 억제제 조성물

조성물	억제제
A	공시험
B	하이드로퀴논
C	N-(1,3-다이메틸부틸)-N-펜일-p-펜일렌다이아민
D	벤조퀴논다이이미드
E	벤조퀴논다이이미드/하이드로퀴논(1:1)
F	하이드로퀴논/N-(1,3-다이메틸부틸)-N-펜일-p-펜일렌다이아민(1:1)
G	하이드로퀴논/N-(1,4-다이메틸부틸)-N'-펜일-p-펜일렌다이아민(1:1)
H	N-(1,4-다이메틸펜틸)-N'-펜일-p-펜일렌다이아민

[0102]

표 2

본 발명의 억제제 조성물

조성물	억제제
I	N,N,N',N'-테트라하이드록시프로필펜일렌다이아민
J	N-하이드록시프로필펜일렌다이아민 및 N,N'-다이하이드록시프로필펜일렌다이아민(반응 혼합물)
K	N-하이드록시프로필펜일렌다이아민 및 N,N'-다이하이드록시프로필펜일렌다이아민(반응 혼합물)/하이드로퀴논(1:1)
L	N-하이드록시프로필펜일렌다이아민 및 N,N'-다이하이드록시프로필펜일렌다이아민(반응 혼합물)/벤조퀴논다이이미드(1:1)

[0103]

[0104] 각 실험에 있어서, 아크릴로니트릴을 유리 튜브에서 비활성 분위기 하에서 가열하였다. 단일 억제제 조성물(A-L)을 각 튜브에 첨가하였다. 제 1 실험에서, 아크릴로니트릴을 포함하는 튜브에 2ppm의 다양한 억제제를 넣고 110℃에서 가열하였다.

[0105] 제 2 실험에 있어서, 35ppm 아조비스부티로니트릴(AIBN), 자유-라디칼 중합 억제제를 자유-라디칼 농도가 비교적 높은 조건과 유사하게 각 튜브에 첨가하였다. 제 2 실험을 66℃에서 수행하였다.

[0106] 각 실험에 있어서, 억제제 성능은 반응 혼합물이 탁하게 변화하고, 백색 폴리아크릴로니트릴이 침적되기 시작함에 따라, 중합동안 유도시간의 길이, 즉, 가시적 중합체의 형성에 의해 평가하였다. 모든 실험의 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

아크릴로니트릴 고찰의 결과

조성물	중합화 유도 시간	
	실험 1 (시간)	실험 2 (중합화 억제제 포함) (분)
A	1	15
B	2.2	132
C	106	n/a
D	508	n/a
E	528	160
F	n/a	183
G	n/a	195
H	n/a	230
I	4	49
J	106	290
K	168	측정불가
L	278	측정불가

[0107]

[0108]

표 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 조성물 J, K 및 L은 공지된 중합 억제제 하이드로퀴논, N-(1,4-다이메틸펜틸)-N'-펜일-p-펜일렌디아민 및 N-(1,3-다이메틸부틸)-N-펜일-p-펜일렌디아민을 비롯한 비교 조성물에 비해 보다 우수한 성능을 가졌다. 또한, 본 발명의 조성물 J는 다양한 잠재적 용도를 증가시키는 수용성이 라는 장점을 갖는다.

[0109]

본 개시내용은 발명의 바람직한 실시양태를 나타내지만, 당분야의 숙련가는 본 발명의 범주로부터 벗어남 없이 변화 및 변형이 이루어질 수 있다는 것을 인식할 것이며, 이러한 모든 변화 및 변형은 본 발명의 범주내에 있다는 것을 이해해야한다.