



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102516005 A

(43) 申请公布日 2012.06.27

(21) 申请号 201110373946.9

(22) 申请日 2011.11.21

(71) 申请人 上海泰顿化工有限公司

地址 200135 上海市民生路 1403 号 717 室

(72) 发明人 施玉葵 周新砺

(51) Int. Cl.

C07C 7/20 (2006.01)

C07C 15/46 (2006.01)

C07C 15/44 (2006.01)

权利要求书 2 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种硝酰基化合物组合及用途

(57) 摘要

一种硝酰基化合物组合及用途。本发明是阻止乙烯基芳烃聚合的硝酰基化合物组合。该组合借助在 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基或者 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基中加入至少一种硝酰基化合物,解决了低温条件下 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基在溶剂中溶解度低的问题和使用 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基时出现的含量降低速度过快的问题,扩大了 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基的使用温度范围,提高了 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基含量的稳定性。该硝酰基化合物组合用于乙烯基芳烃精制过程的阻聚,性能与单一的硝酰基化合物相当。

1. 一种硝酰基化合物组合,其特征是包括两种或者两种以上的硝酰基化合物。
2. 权利要求 1 的硝酰基化合物选自:
 - 2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基;
 - 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基;
 - 4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基甲酸酯;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基乙酸酯;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基 2- 乙基己酸酯;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基硬脂酸酯;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基苯甲酸酯;
 - 1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基 4- 叔丁基苯甲酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)琥珀酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)己二酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)癸二酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)正丁基丙二酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)邻苯二甲酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)间苯二甲酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)对苯二甲酸酯;
 - 双(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)对环己二甲酸酯;
 - 三(1- 氧 -2,2,6,6- 四甲基哌啶 -4 基)亚磷酸酯。
3. 权利要求 1 的硝酰基化合物组合,其特征是至少有一种硝酰基化合物在组合物中的重量比超过 1%。
4. 权利要求 1 的的硝酰基化合物组合,其特征是至少有一种硝酰基化合物是 4- 羟基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基或者 4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基哌啶基氧基。
5. 权利要求 1 的硝酰基化合物组合用于乙烯基芳烃精制过程。
6. 权利要求 5 的乙烯基芳烃选自苯乙烯, α - 甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯。
7. 权利要求 5 的乙烯基芳烃精制过程,其特征是硝酰基化合物组合直接加入到乙烯基芳烃中。
8. 权利要求 5 的乙烯基芳烃精制过程,其特征是硝酰基化合物组合用水,甲苯,乙苯等生产乙烯基芳烃过程中所涉及到的原料,产品,溶剂或者杂质溶解后再加入到乙烯基芳烃中。
9. 权利要求 5 的乙烯基芳烃精制过程,其特征是硝酰基化合物组合在乙烯基芳烃中的浓度为 1 ~ 2000ppm。
10. 权利要求 5 的乙烯基芳烃精制过程,其特征是硝酰基化合物组合和至少一种缓聚剂组合使用,其中缓聚剂选自:
 - 2,4- 二硝基苯酚;
 - 2- 硝基 -4- 甲基苯酚;
 - 2,6- 二硝基 -4- 甲基苯酚;
 - 2,4- 二硝基 -6- 仲丁基苯酚;

4- 苯基亚甲基 -2,6- 二叔丁基 -2,5- 环己二烯 -1- 酮。

11. 权利要求 10 的硝酰基化合物组合和缓聚剂的组合使用,其特征是硝酰基化合物组合和缓聚剂的重量比为 1 : 99 ~ 99 : 1。

一种硝酰基化合物组合及用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻止乙烯基芳烃聚合的硝酰基化合物组合及其使用方法。

背景技术

[0002] 硝酰基化合物,因为带有具有阻聚作用的自由基而被广泛应用于乙烯基芳烃,特别是苯乙烯的精制过程中,用于阻止不饱和双键的聚合。最常用的硝酰基化合物是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基和 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基。

[0003] 乙烯基芳烃,例如苯乙烯,二乙烯基苯,因为具有不饱和的双键,在高温下非常容易聚合。工业化生产得到的乙烯基芳烃都带有副产物和未转化完全的原料,所以必须通过精制才能符合进一步使用的要求。在乙烯基芳烃精制过程发生的聚合,降低了苯乙烯的收率。产生的焦油会堵塞设备,严重的会影响到精制过程的正常进行。

[0004] 为了阻止精制过程中乙烯基芳烃的聚合,很多化合物已经被用作阻聚剂,硝酰基化合物就是其中之一。日本特许平 1-165534 公开了硝酰基化合物用于苯乙烯的阻聚。苏联专利 1,558,888 公开了用一种硝酰基化合物阻止苯乙烯聚合的方法。中国专利 CN1084155A 公开了硝酰基化合物和芳族硝基化合物用于乙烯基芳烃的阻聚。中国专利 CN1392127A 公开了 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基和 2-仲丁基-4,6-二硝基用于苯乙烯组合用于苯乙烯的阻聚。美国专利 US20090114878A1 中公开了 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基或者 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基和 2-仲丁基-4,6-二硝基苯酚或者 4-苯基亚甲基-2,6-二叔丁基-2,5-环己二烯-1-酮用作苯乙烯的阻聚剂。

[0005] 在工业化应用过程中,使用 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基或者 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基遇到了一些实际的困难。

[0006] 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基低温时,例如零度,在乙苯中的溶解度非常小。用水作溶剂时,受水的熔点是零度的限制,4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基的水溶液也不能在低温下使用,否则冬天低温时整个溶液会变成一大块固体。上述现象严重限制了 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基作为阻聚剂时的使用温度范围。

[0007] 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基,低温下在有机溶剂,例如乙苯中的溶解度比较大,它的溶解度能满足市场的要求。但是因为活泼的 α 氢,其本身稳定性较差。在温度较高时,变质非常快。为了保证硝酰基化合物含量的稳定,通常需要冷藏,这样储存、运输 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基的成本较高。受成本控制的要求,4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基硝酰基化合物的使用收到了限制。

[0008] 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基或者 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基的上述特点没法满足市场的要求,市场迫切需要一种能在低温下使用,而且含量比较稳定的产品。

发明内容

[0009] 本发明的一个目的是提供一种能够在较低温度下使用的硝酰基化合物组合。

[0010] 本发明的第二个目的是提供一种含量比较稳定的硝酰基化合物组合。

[0011] 本发明的第三个目的是提供一种性能良好的乙烯基芳烃精制过程的阻聚剂。

具体实施方式

[0012] 本发明涉及一种硝酰基化合物的组合,该组合含有至少两种硝酰基化合物,其硝酰基化合物选自:

[0013] 2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(以下简称 TEMPO);

[0014] 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(以下简称 H-TEMPO);

[0015] 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基(以下简称 Oxo-TEMPO);

[0016] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基甲酸酯;

[0017] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基乙酸酯;

[0018] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基 2-乙基己酸酯;

[0019] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基硬脂酸酯;

[0020] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基苯甲酸酯;

[0021] 1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基 4-叔丁基苯甲酸酯;

[0022] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)琥珀酸酯;

[0023] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)己二酸酯;

[0024] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)癸二酸酯(以下简称 SE-TEMPO);

[0025] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)正丁基丙二酸酯;

[0026] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)邻苯二甲酸酯;

[0027] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)间苯二甲酸酯;

[0028] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)对苯二甲酸酯;

[0029] 双(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)对环己二甲酸酯;

[0030] 三(1-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-4基)亚磷酸酯(以下简称 PH-TEMPO)。

[0031] 该组合中至少有一种硝酰基化合物是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基或者 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基。

[0032] 该组合中至少有一种硝酰基化合物的含量超过 1% (重量百分比)。

[0033] 将本发明的硝酰基化合物组合用于乙烯基芳烃的精制过程,其在乙烯基芳烃中的适合浓度为 1 ~ 2000ppm。

[0034] 将本发明的硝酰基化合物组合用于乙烯基芳烃的精制过程,其和至少一种缓聚剂协同作用,其缓聚剂选自:

[0035] 2,4-二硝基苯酚(DNP);

[0036] 2-硝基-4-甲基苯酚(简称 NPC);

[0037] 2,6-二硝基-4-甲基苯酚(简称 DNPC);

[0038] 2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚(简称 DNBP);

[0039] 4-苯基亚甲基-2,6-二叔丁基-2,5-环己二烯-1-酮(简称 DTBMeOQM)。

[0040] 硝酰基化合物和缓聚剂之间适合的重量比为 1 : 99 ~ 99 : 1。

[0041] 下面以实施例来说明本发明。

[0042] 实施例 1-9

[0043] 在恒温槽中放入一个装有 100 克乙苯的三口烧瓶,在不停搅拌下分别缓慢计量加入不同的硝酰基化合物组合,分别测试不同温度下它们在乙苯中的溶解度。

[0044] 表 1 不同温度下的溶解度(克)

[0045]

实施例号	硝酰基化合物*	温度	溶解度	溶解的 H-TEMPO
1	H-TEMPO	-5 °C	0.5	0.5
2	硝酰基化合物组合 A	-5 °C	10.0	5.0
3	硝酰基化合物组合 B	-5 °C	2.5	1.25
4	H-TEMPO	0 °C	1.4	1.4
5	硝酰基化合物组合 A	0 °C	18.0	9.0
6	硝酰基化合物组合 B	0 °C	6.3	3.15
7	H-TEMPO	5 °C	4.2	4.2
8	硝酰基化合物组合 A	5 °C	25.0	12.5
9	硝酰基化合物组合 B	5 °C	15.2	7.6

[0046] *硝酰基化合物组合 A 为 H-TEMPO 和 Oxo-TEMPO 的混合物,H-TEMPO 和 Oxo-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0047] 硝酰基化合物组合 B 为 H-TEMPO 和 PH-TEMPO 的混合物, H-TEMPO 和 PH-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0048] 表 1 中的数据表明,在加入其它硝酰基化合物后,4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶基氧基在乙苯中的溶解度大大提高,在低温下尤其明显。

[0049] 实施例 10-13

[0050] 把不同的硝酰基化合物用乙苯为溶剂配置成 20% 的溶液,在 50 °C 的恒温箱中连续放置七天,测试总的硝酰基化合物含量,得到的结果如表 2 所示。

[0051] 表 2 不同硝酰基化合物 50 °C 下稳定性数据

[0052]

实施例号	硝酰基化合物*	硝酰基化合物含量(扣除甲苯) %	
		开始时	七天后
10	Oxo-TEMPO	99.0	96.0
11	硝酰基化合物组合 C	99.0	98.6
12	硝酰基化合物组合 D	99.0	98.6
13	硝酰基化合物组合 E	99.0	98.6

[0053] *硝酰基化合物组合 C 为 Oxo-TEMP 和 OH-TEMPO 的混合物,Oxo-TEMPO 和 H-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0054] 硝酰基化合物组合 D 为 Oxo-TEMPO 和 PH-TEMPO 的混合物,Oxo-TEMPO 和 PH-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0055] 硝酰基化合物组合 E 为 Oxo-TEMPO 和 SE-TEMPO 的混合物,Oxo-TEMPO 和 SE-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0056] 表 2 的数据表明,OXO-TEMPO 中加入其它硝酰基化合物后,氮氧化合物含量的下降速率明显低于纯的 Oxo-TEMPO。

[0057] 实施例 14-25

[0058] 在 250 毫升的三口烧瓶上装上温度计、回流管和搅拌桨,往烧瓶内加入 100 克的脱除了稳定剂的苯乙烯,加入下列物质后通氮气 15 分钟减少系统中的氧气含量,密闭系统,然后把整个烧瓶放在 120℃ 的恒温油浴中,连续搅拌两小时后测试苯乙烯中的聚合物的含量,得到的结果见表 3。

[0059] 表 3 不同添加物对苯乙烯的阻聚效果

[0060]

实施例号	添加物*	添加量 ppm	聚合物重量 %
14	H-TEMPO	400 ppm	1.50
15	OXO-TEMPO	400 ppm	1.75
16	硝酰基化合物组合 F	400 ppm	1.55
17	硝酰基化合物组合 G	400 ppm	1.35
18	H-TEMPO DNBP	200 ppm 200 ppm	1.03
19	OXO-TEMPO DNBP	200 ppm 200 ppm	1.4
20	硝酰基化合物组合 F DNBP	200 ppm 200 ppm	0.99
21	硝酰基化合物组合 G DNBP	200 ppm 200 ppm	0.88
22	H-TEMPO DTBMeOQM	200 ppm 200 ppm	0.85
23	OXO-TEMPO DTBMeOQM	200 ppm 200 ppm	0.94
24	硝酰基化合物组合 F DTBMeOQM	200 ppm 200 ppm	0.83
25	硝酰基化合物组合 G DTBMeOQM	200 ppm 200 ppm	0.79

[0061] * 硝酰基化合物组合 F 为 H-TEMPO 和 Oxo-TEMPO 的混合物,H-TEMPO 和 Oxo-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0062] 硝酰基化合物组合 B 为 H-TEMPO 和 SE-TEMPO 的混合物, H-TEMPO 和 SE-TEMPO 的重量比为 1 : 1

[0063] 表 3 说明,本发明的硝酰基化合物组合对于苯乙烯的阻聚效果和单一硝酰基化合物的效果相当。硝酰基化合物组合的不同,阻聚效果也有所不同。