



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118973996 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380031713.1

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

63/326,360 2022.04.01 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2023/065015 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/192840 EN 2023.10.05

(71) 申请人 埃科莱布美国股份有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 裘振兴 J·玛萨拉

小R·科罗拉多

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司 11713

专利代理师 王建秀 刘小立

(51) Int.Cl.

C07C 51/64 (2006.01)

C07C 57/075 (2006.01)

C07C 67/62 (2006.01)

C07C 69/15 (2006.01)

C07D 211/94 (2006.01)

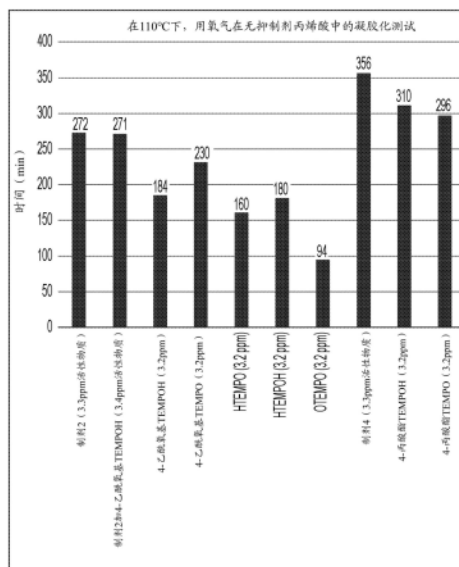
权利要求书4页 说明书17页 附图2页

## (54) 发明名称

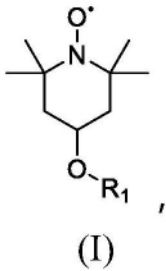
协同防垢剂组合物及其使用方法

## (57) 摘要

提供了聚合抑制剂组合物。这些聚合抑制剂组合物至少包含具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物和具有羟胺的第二抑制剂化合物。还提供了使用本公开的组合物抑制单体聚合的方法。这些抑制单体聚合的方法包括将本公开的组合物添加到该单体中的步骤。在一些情况下,该单体是烯键式不饱和单体。此类烯键式不饱和单体包括但不限于乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。还提供了制备本公开的聚合抑制剂和组合物的方法。



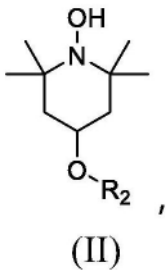
1. 一种用于抑制单体聚合的组合物,所述组合物包含:  
第一抑制剂化合物,所述第一抑制剂化合物包含稳定的氮氧自由基;和  
第二抑制剂化合物,所述第二抑制剂化合物包含羟胺。
2. 根据权利要求1所述的组合物,其中所述第一抑制剂化合物具有式(I):



其中R<sub>1</sub>选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基、芳基、-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基)、-C(O)(芳基)和-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基),其中所述环烷基和芳基任选地被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基或芳基取代。

3. 根据权利要求1或2所述的组合物,其中R<sub>1</sub>选自-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基)、-C(O)(芳基)和-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基),其中所述环烷基和芳基任选地被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基或芳基取代。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的组合物,其中所述第二抑制剂化合物具有式(II):



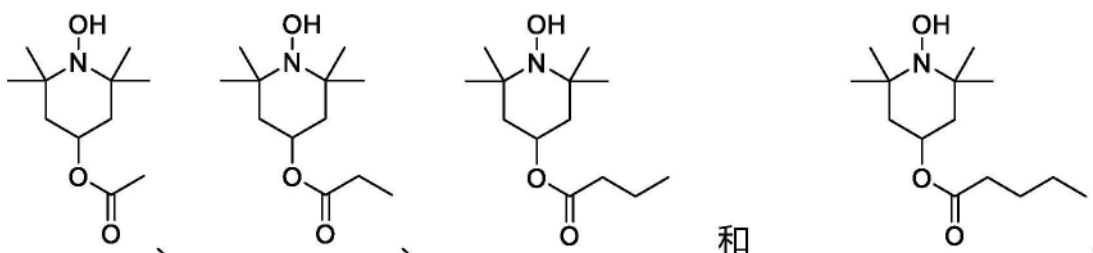
其中R<sub>2</sub>选自H、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基、芳基、-C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基)、-C(O)(芳基)和-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基),其中所述环烷基和芳基任选地被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基或芳基取代。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的组合物,其中R<sub>2</sub>选自-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基)、-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>环烷基)、-C(O)(芳基)和-C(O)(C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>亚烷基芳基),其中所述环烷基和芳基任选地被一个或多个C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烷基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>烯基、C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>炔基或芳基取代。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述第一抑制剂化合物选自由以下项组成的组:



7. 根据权利要求1至6中任一项所述的方法, 其中所述第二抑制剂化合物选自由以下项组成的组:



8. 根据权利要求1至7中任一项所述的组合物, 其中所述第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约80重量%的浓度存在于所述组合物中。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的组合物, 其中所述第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约50重量%的浓度存在于所述组合物中。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述的组合物, 其中所述第一抑制剂化合物与所述第二抑制剂化合物的摩尔比为约100:1至约1:100。

11. 根据权利要求1至10中任一项所述的组合物, 其中所述组合物还包含一种或多种选自由以下项组成的组的附加化合物:

2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;  
 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;  
 4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;  
 4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;  
 4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇; 和草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的组合物, 其中所述组合物还包含有机溶剂。

13. 根据权利要求1至12中任一项所述的组合物, 其中所述组合物还包含烯键式不饱和单体。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中所述烯键式不饱和单体选自由以下项组成的组: 乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的任何组合。

15. 根据权利要求1至14中任一项所述的组合物, 其中所述组合物还包含酸。

16. 根据权利要求1至15中任一项所述的组合物, 其中所述组合物还包含乙醛。

17. 一种抑制单体聚合的方法, 所述方法包括:

将根据权利要求1至16中任一项所述的组合物添加到所述单体中。

18. 根据权利要求17所述的方法, 其中所述单体被提供在溶液内。

19. 根据权利要求18所述的方法,其中所述溶液还包含一种或多种选自以下项的附加组分:酸、有机溶剂和水。

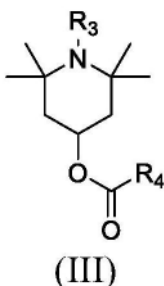
20. 根据权利要求17至19中任一项所述的方法,其中所述单体是烯键式不饱和单体。

21. 根据权利要求17至20中任一项所述的方法,其中将所述组合物添加到所述单体中,使得所述第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

22. 根据权利要求17至20中任一项所述的方法,其中将所述组合物添加到所述单体中,使得所述第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

23. 根据权利要求17至22中任一项所述的方法,其中所述单体选自由以下项组成的组:乙酸乙酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的任何组合。

24. 一种用于制备式(III)的化合物的方法:



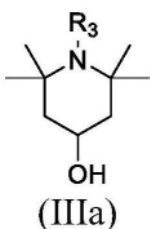
其中:

$R_3$ 是 $-O\cdot$ 或 $-OH$ ;并且

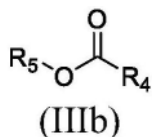
$R_4$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基、 $C_1-C_{22}$ 环烷基、芳基和 $C_1-C_{22}$ 亚烷基芳基,其中所述环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代,

所述方法包括:

将式(IIIa)的化合物:



用式(IIIb)的化合物:



其中 $R_5$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基或 $C_1-C_{22}$ 烯基;

在溶液中处理,得到式(III)的化合物。

25. 根据权利要求24所述的方法,其中在催化剂和热的存在下,用所述式(IIIb)的化合物处理所述式(IIIa)的化合物。

26. 根据权利要求24或25所述的方法,所述方法还包括用氮气流吹扫所述溶液。

27. 根据权利要求26所述的方法,其中用氮气流吹扫所述溶液的步骤与用式(IIIb)的

化合物处理式(IIIa)的化合物以提供所述式(iii)的化合物的步骤同时进行。

28. 根据权利要求26所述的方法,其中用氮气流吹扫所述溶液的步骤在用式(IIIb)的化合物处理式(IIIa)的化合物以提供所述式(iii)的化合物的步骤之后进行。

29. 根据权利要求24至28中任一项所述的方法,其中:

$R_3$ 是 $-O\cdot$ ;并且

$R_4$ 是 $-C_1$ 烷基。

30. 根据权利要求24至28中任一项所述的方法,其中:

$R_3$ 是 $-O\cdot$ ;并且

$R_4$ 是 $-C_2$ 烷基。

31. 根据权利要求24至28中任一项所述的方法,其中:

$R_3$ 是 $-OH$ ;并且

$R_4$ 是 $-C_1$ 烷基。

32. 根据权利要求24至28中任一项所述的方法,其中:

$R_3$ 是 $-OH$ ;并且

$R_4$ 是 $-C_2$ 烷基。

## 协同防垢剂组合物及其使用方法

### 技术领域

[0001] 本公开总体涉及包括聚合抑制剂的共混物的组合物及其使用方法。更具体地,本公开涉及包含至少一种具有稳定氮氧自由基的化合物和至少一种具有羟胺的化合物的组合物,该组合物可用于抑制烯键式不饱和单体的聚合。本公开还涉及制备具有稳定氮氧自由基的化合物的方法,以及制备具有羟胺的化合物的方法。

### 背景技术

[0002] 烯键式不饱和单体的生产通常包括三个阶段:反应、回收和纯化。在高温下的蒸馏操作通常涉及回收和纯化阶段。烯键式不饱和单体(如乙酸乙烯酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体)可以存在于加工流或通过各种化学工业方法制得的精制产品中。但是,这些单体类型可能不合需要地通过自由基聚合而聚合,特别是在高温下和当聚合引发剂存在时。结果,在工业制造、加工、处理或储存期间,聚合物的固体沉积物会在工艺设备的表面形成。所得的聚合物可能有问题,并导致设备“结垢”和产品污染。因此,这可能需要处理装置以除去聚合物,或者可能需要处理步骤以从组合物料流或储存的组合物中除去聚合物。这些不期望的聚合反应导致生产效率的损失,因为它们消耗了贵重的试剂,并且可能需要额外的步骤来清洁设备和/或除去不期望的聚合物。

[0003] 这些单体的过早聚合通常通过计量加入能够减少单体过早聚合的聚合抑制剂来控制。常规聚合抑制剂包括能有效清除碳中心自由基的稳定自由基。常规聚合抑制剂(如4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(HTEMPO)和4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(OTEMPO))通常在酸性环境下降解并失去其作为聚合抑制剂的功效。因此,需要开发新的聚合抑制剂,特别是在酸性条件下稳定的抑制剂。

### 发明内容

[0004] 本文公开了用于抑制单体聚合的组合物。该组合物包含具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物和具有羟胺的第二抑制剂化合物。在一些实施方案中,该组合物可用于抑制烯键式不饱和单体的聚合,所述单体包括乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。

[0005] 在一些实施方案中,本公开的组合物在其抑制单体聚合的能力方面表现出协同作用。例如,在一些实施方案中,本公开的组合物表现出比组合物中存在的单个组分更大的聚合抑制作用,从而控制活性组分的剂量。

[0006] 在一些实施方案中,与本领域已知的常规聚合抑制剂不同,本公开的组合物甚至在酸性条件下也是具有活性的。因此,在一些实施方案中,本公开的组合物还包含一种或多种酸。

[0007] 本文还公开了抑制单体聚合的方法。抑制单体聚合的方法包括将本公开的组合物添加到单体中的步骤。将本公开的聚合抑制剂组合物添加到单体中抑制了单体的聚合。

[0008] 本文还公开了用于制备本公开的聚合抑制剂和组合物的方法。用于制备聚合抑制

剂的方法包括在溶液中用式(IIIb)的化合物处理式(IIIa)的化合物以提供聚合抑制剂化合物的步骤。

[0009] 上述已经相当广泛地概述了本公开的特征和技术优点,以便可以更好地理解以下具体描述。下文将描述本公开的其他特征和优点,这些构成本申请权利要求的主题。本领域的技术人员应当理解的是,为了执行本公开的相同目的,所公开的概念和具体实施方案可以容易被利用,作为修改或设计其他实施方案的基础。本领域的技术人员还应该认识到,此类等同的实施方案不脱离如所附权利要求书中所阐述的本公开的精神和范围。

### 附图说明

[0010] 下文具体参考附图描述本发明的具体实施方式。

[0011] 图1示出了用制剂2或制剂4以3.2ppm至3.3ppm的剂量处理的丙烯酸的凝胶化测试结果。将结果与用4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(HTEMPO)或4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(OTEMPO)处理的丙烯酸的凝胶化测试结果进行比较。

[0012] 图2示出了在用制剂1或制剂4以约50ppm的剂量处理的乙酸乙烯酯在乙酸存在下的凝胶化测试结果。将结果与用HTEMPO或OTEMPO处理的丙烯酸的凝胶化测试结果进行比较。

### 具体实施方式

[0013] 下面描述本公开的各种实施方案。通过参考以下的具体描述,可以更好地理解实施方案的各个元素的关系和功能。然而,各实施方案不限于本文明确描述的那些,并且应当理解,在某些情况下,可能已省略对于理解本文所公开的各实施方案不必要的细节,诸如例如常规合成和/或配制。

[0014] 本公开涉及包括聚合抑制剂的共混物的组合物以及使用其来抑制烯键式不饱和单体聚合的方法。本公开的聚合抑制剂组合物包含至少一种具有稳定氮氧自由基的化合物和至少一种具有羟胺的化合物。聚合抑制剂组合物可以是多种组分的共混物,包括除了上述具有稳定氮氧自由基的化合物和羟胺之外的组分。

[0015] 本公开还涉及制备具有稳定氮氧自由基的化合物的方法,以及制备具有羟胺的化合物的方法。任何目前公开的聚合抑制剂组合物在清除自由基方面均是有效的,否则自由基将引起涉及烯键式不饱和单体的聚合反应的引发和传播。

[0016] 在可聚合单体的存在下,“聚合抑制剂”抑制了在诱导时间内由这些单体形成聚合物。在诱导时间过去之后,聚合物的形成以与不存在聚合抑制剂时形成的速率基本相同的速率发生。

[0017] 聚合抑制剂和聚合阻滞剂通常被认为是“抗聚合剂”,其是可以抑制或减少由一种或多种可自由基聚合的化合物形成聚合物的化合物。

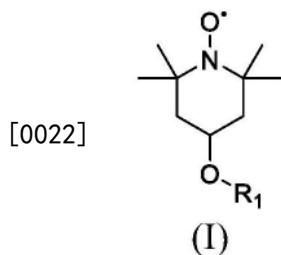
[0018] 术语“结垢”是指这样的聚合物、预聚物、低聚物和/或其他材料的形成,其在设备的操作条件下不溶于流和/或从流中沉淀出来并沉积在设备上。继而,本公开的抑制剂、阻滞剂和胺稳定剂组分和组合物可被称为“防垢剂”,因为它们抑制或减少了这种形成。

[0019] 本公开的组合物

[0020] 本公开涉及用于抑制单体聚合的组合物,其中该组合物包含具有稳定氮氧自由基

的第一抑制剂化合物和具有羟胺的第二抑制剂化合物。在一些实施方案中,所述组合物用于抑制单体聚合,其中所述单体是烯键式不饱和单体。例如,本公开的组合物可用于抑制烯键式不饱和单体的聚合,该烯键式不饱和单体包括但不限于乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。

[0021] 在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是式(I)的化合物:

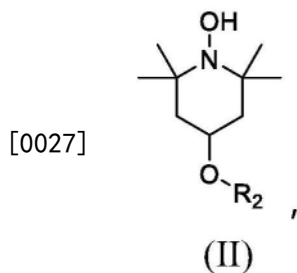


[0023] 其中 $R_1$ 选自H、 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基、 $C_1-C_{22}$ 环烷基、芳基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基、 $-C(O)$ (芳基)和 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基,其中该环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0024] 在某些实施方案中, $R_1$ 选自 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基、 $-C(O)$ (芳基)和 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基,其中该环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基和芳基取代。

[0025] 在一些实施方案中, $R_1$ 是H。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $C_1-C_{22}$ 烯基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $C_1-C_{22}$ 炔基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $C_1-C_{22}$ 环烷基,其中该环烷基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_1$ 是芳基,其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C_1-C_{22}$ 亚烷基芳基,其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{12})$ 烷基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_6)$ 烷基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)$ (甲基)。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)$ (乙基)。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)$ (丙基)。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)$ (丁基)。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基,其中该环烷基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)$ (芳基),其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_1$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基,其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0026] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物是式(II)的化合物:



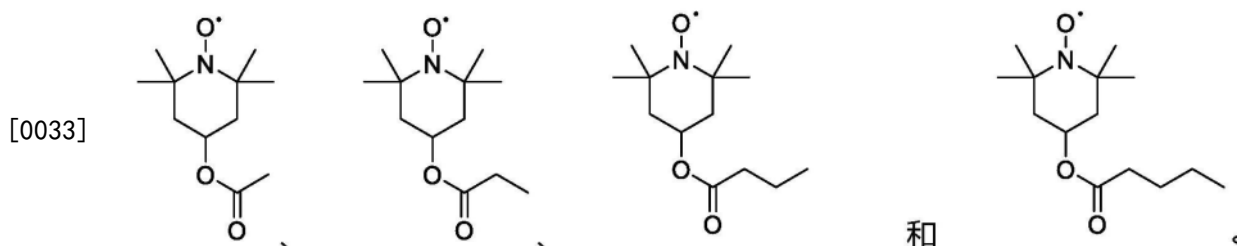
[0028] 其中 $R_2$ 选自H、 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基、 $C_1-C_{22}$ 环烷基、芳基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基)、 $-C(O)$ (芳基)和 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基),其中该环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0029] 在某些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基)、 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基)、 $-C(O)$ (芳基)和 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基),其中该环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0030] 在一些实施方案中, $R_2$ 是H。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $C_1-C_{22}$ 烯基。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $C_1-C_{22}$ 炔基。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $C_1-C_{22}$ 环烷基,其中该环烷基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_2$ 是芳基,其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C_1-C_{22}$ 亚烷基芳基,其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{12})$ 烷基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_6)$ 烷基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)$ (甲基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)$ (乙基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)$ (丙基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)$ (丁基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烯基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 炔基)。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 环烷基),其中该环烷基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)$ (芳基),其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。在一些实施方案中, $R_2$ 是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 亚烷基芳基),其中该芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0031] 在某些实施方案中,本公开的组合物分别包含式(I)和(II)的第一抑制剂化合物和第二抑制剂化合物,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 是相同的。例如,在一些实施方案中,本公开的组合物分别包含式(I)和(II)的第一和第二抑制剂化合物,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 各自独立地是 $-C(O)(C_1-C_{22})$ 烷基)。在某些实施方案中,本公开的组合物分别包含式(I)和(II)的第一抑制剂化合物和第二抑制剂化合物,其中 $R_1$ 和 $R_2$ 是不同的。

[0032] 在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是选自由以下项组成的组中的化合物:



[0034] 在某些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是选自由以下项的化合物:

[0035]

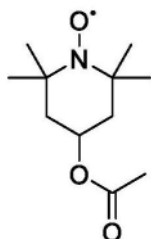


和

[0036]

在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是:

[0037]



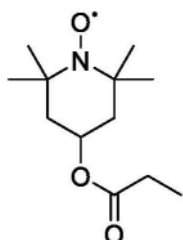
[0038]

4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0039]

在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是:

[0040]



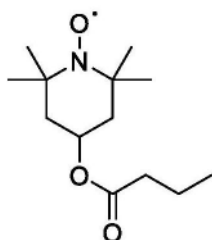
[0041]

4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0042]

在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是:

[0043]



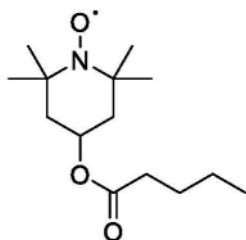
[0044]

4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0045]

在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物是:

[0046]

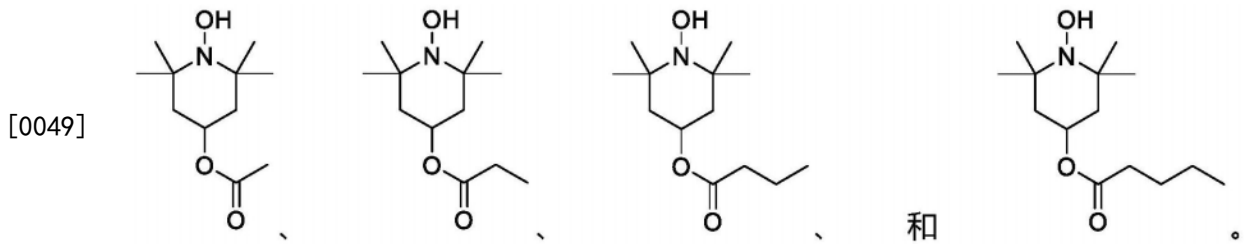


[0047]

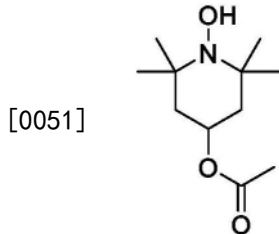
4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。

[0048]

在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物选自由以下项组成的组:

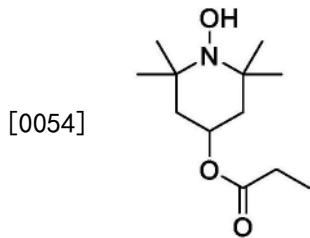


[0050] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物是:



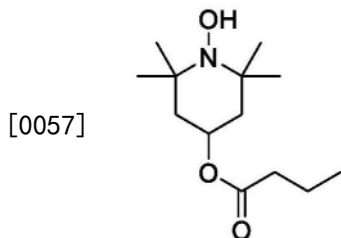
[0052] 4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。

[0053] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物是:



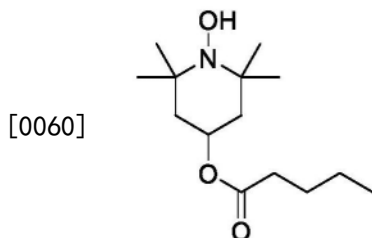
[0055] 4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。

[0056] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物是:



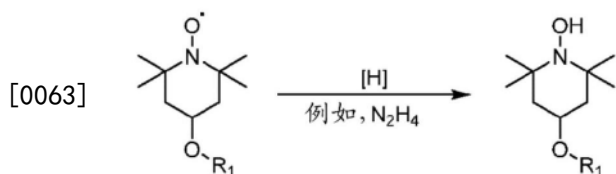
[0058] 4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。

[0059] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物是:

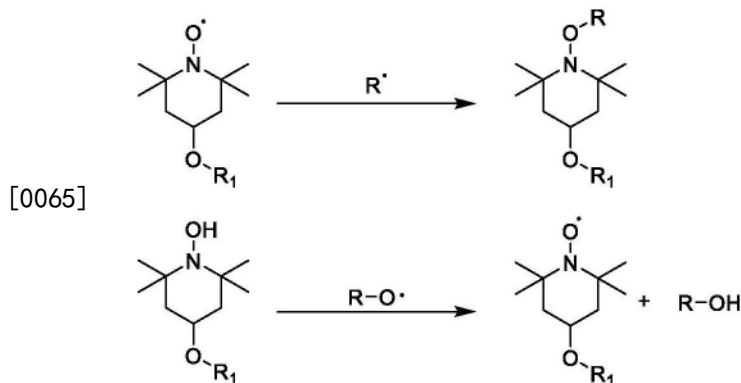


[0061] 4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。

[0062] 本发明公开的具有羟胺的第二抑制剂化合物具有优于相应的氮氧化物的优点,诸如提供附加的聚合抑制的能力,这将在下面更全面地解释。产生氮氧化物的羟胺的一般合成路线是如下用还原剂还原其相应的氮氧化物:



[0064] 当存在以碳为中心和以氧为中心的自由基引发剂时,与相应的氮氧化物相比,氮氧化物的羟胺具有提供附加的聚合抑制的潜力。这解释如下:



[0066] 由于其在化合物中的弱NO-H键,氮氧化物的羟胺是优异的氢供体,因此它是有效的抗氧化剂。作为抗氧化剂,氮氧自由基的羟胺容易与以氧为中心的自由基(诸如过氧化物自由基)反应,同时其转化为其相应的氮氧自由基。氮氧化物通常被认为是最有效的抑制剂,因为它们通过以几乎控制扩散的速率清除以碳为中心的自由基而具有优异的抑制能力。该速率比酚类化合物快几个数量级。然而,它们的动力学优越性并不总是有利的。例如,当以氧为中心的自由基作为主要自由基存在时,它可能失去其优越性。与氮氧化物有关的另一问题是其通过与工艺流组分或其他抑制剂添加剂的非抑制和不期望的反应的消耗。因此,对于给定的抑制功效通常需要高的氮氧化物抑制剂剂量,从而使得它们的使用在经济上没有吸引力或甚至不可行。

[0067] 实质上,当以氧为中心的自由基和以碳为中心的自由基都存在时,氮氧化物的每个羟胺等效于一个氢供体加上一个氮氧化物抗聚合剂,这是由氮氧化物的羟胺提供的有吸引力的动机。即,氮氧化物的一个羟胺能够消除一个以氧为中心的自由基和一个以碳为中心的自由基,而氮氧化物仅能够消除以碳为中心的自由基。

[0068] 在一些实施方案中,该组合物出乎意料地表现出协同作用,其中第一和第二抑制剂化合物的组合产生了比该组合预期的更大程度的聚合抑制。这种意想不到的协同作用在本文给出的实施例以及图1和图2中得到证实。

[0069] 在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约80重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约70重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约60重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约50重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约40重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约30重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮

氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约20重量%。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物在组合物中的浓度为约0.01重量%至约10重量%。

[0070] 例如,在某些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物以约0.01重量%、约0.1重量%、约1重量%、约5重量%、约10重量%、约15重量%、约20重量%、约25重量%、约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%、约50重量%、约55重量%、约60重量%、约65重量%、约70重量%、约75重量%或约80重量%的浓度存在于组合物中。

[0071] 在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约50重量%的浓度存在于组合物中。在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约40重量%的浓度存在于组合物中。在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约30重量%的浓度存在于组合物中。在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约20重量%的浓度存在于组合物中。在一些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%至约10重量%的浓度存在于组合物中。

[0072] 例如,在某些实施方案中,具有羟胺的第二抑制剂化合物以约0.01重量%、约0.1重量%、约1重量%、约5重量%、约10重量%、约15重量%、约20重量%、约25重量%、约30重量%、约35重量%、约40重量%、约45重量%或约50重量%的浓度存在于组合物中。

[0073] 在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约100:1至约1:100。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约90:1至约1:90。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约80:1至约1:80。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约70:1至约1:70。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约60:1至约1:60。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约50:1至约1:50。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约40:1至约1:40。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约30:1至约1:30。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约20:1至约1:20。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约10:1至约1:10。在一些实施方案中,具有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物与具有羟胺的第二抑制剂化合物的摩尔比为约1:1。

[0074] 在一些实施方案中,该组合物还包含一种或多种选自由以下项组成的组的附加化合物:2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;和草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯。在一

些实施方案中,该组合物还包含2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些实施方案中,该组合物还包含2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些实施方案中,该组合物还包含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些实施方案中,该组合物还包含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些实施方案中,该组合物还包含4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些实施方案中,该组合物还包含4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些实施方案中,该组合物还包含4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些实施方案中,该组合物还包含4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些实施方案中,该组合物还包含4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些实施方案中,该组合物还包含4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些实施方案中,该组合物还包含草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯。

[0075] 该组合物还可以任选地包含一种或多种有机溶剂。本领域普通技术人员将理解,有许多与本公开的组合物相容的有机溶剂。例如,在一些实施方案中,一种或多种有机溶剂选自乙酸乙烯酯、邻苯二甲酸二甲酯、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、高芳烃石脑油、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃、己烷、二甲基亚砷、N-甲基-2-吡咯烷酮以及它们的组合。在某些实施方案中,该组合物还包含乙酸乙烯酯。在某些实施方案中,该组合物还包含邻苯二甲酸二甲酯。在某些实施方案中,该组合物还包含二甲基甲酰胺。在某些实施方案中,该组合物还包含甲苯。在某些实施方案中,该组合物还包含二甲苯。在某些实施方案中,该组合物还包含高芳香性石脑油。在某些实施方案中,该组合物还包含乙醛。

[0076] 在一些实施方案中,该组合物还包含一种或多种烯键式不饱和单体。本领域普通技术人员将理解,有许多与本公开的组合物相容的烯键式不饱和单体。例如,在一些实施方案中,一种或多种烯键式不饱和单体选自乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。在某些实施方案中,该组合物还包含乙酸乙烯酯。在某些实施方案中,该组合物还包含丙烯腈。在某些实施方案中,该组合物还包含丙烯酸酯。在某些实施方案中,该组合物还包含甲基丙烯酸酯。在某些实施方案中,该组合物还包含1,3-丁二烯。在某些实施方案中,该组合物还包含苯乙烯。在某些实施方案中,该组合物还包含异戊二烯。在某些实施方案中,该组合物还包含(甲基)丙烯酸。

[0077] 本公开的组合物是稳定的并且即使在酸性条件下仍然是有用的聚合抑制剂。因此,本公开的组合物可用于抑制制造过程中单体的过早聚合,特别是在酸性条件下进行的那些。例如,本公开的组合物可用于防止丙烯酸酯的聚合,丙烯酸酯可包括但不限于丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯和乙酸乙烯酯。

[0078] 在某些实施方案中,通常情况下,本公开的组合物在酸性条件下是稳定的,这是对本领域已知的常规聚合抑制剂的显著改进。因此,在一些实施方案中,该组合物还包含一种或多种酸。例如,在一些实施方案中,组合物还包含一种或多种选自无机酸和羧酸组成的组中的酸。矿物酸包括但不限于盐酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、磷酸、硫酸、硼酸、高氯酸等。羧酸包括但不限于甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、乙酸钠、辛酸、十一酸、月桂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸等。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含盐酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含硝酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含磷酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含硫酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含乙酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含丙酸。在一些

实施方案中,本公开的组合物还包含丁酸。在一些实施方案中,本公开的组合物还包含戊酸。

[0079] 在一些实施方案中,该组合物还包含乙醛。

[0080] 本公开的组合物在极性有机相与极性相之间具有平衡的分配系数。因此,本公开的组合物也可用于丁二烯萃取过程。

[0081] 使用本公开的组合物的方法

[0082] 本公开还涉及抑制单体聚合的方法,包括将本公开的组合物添加到单体中。在一些方面,将有效量的本公开的组合物添加到单体中,其中有效量是足以抑制单体聚合的任意量。

[0083] 在一些方面,单体是烯键式不饱和单体。在一些方面,所述单体是选自乙酸乙烯酯、丙烯腈、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、(甲基)丙烯酸及其组合的烯键式不饱和单体。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制乙酸乙烯酯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制丙烯腈的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制丙烯酸酯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制甲基丙烯酸酯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制1,3-丁二烯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制苯乙烯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制异戊二烯的聚合。在一些方面,本文所公开的方法可用于抑制(甲基)丙烯酸的聚合。

[0084] 本公开的组合物可以手动或自动添加到流体中。该组合物也可以连续和/或间歇地添加。自动添加可以通过使用化学加药泵来完成。化学加药泵可以被编程以在一定的时间间隔向流体中添加特定量的聚合抑制剂组合物或其任何组分。在可选的方面,可以手动控制化学加药泵,以将特定量的聚合抑制剂组合物或其任何组分添加到流体中。向单体中添加目前公开的聚合抑制剂组合物将由此抑制单体的聚合。

[0085] 在一些方面,单体作为纯液体提供。在其他方面,单体被提供在溶液内,下文称为“单体溶液”。

[0086] 在一些方面,单体溶液还包括一种或更多种选自酸、有机溶剂、水及其组合的附加组分。例如,在一些方面,单体溶液包括选自乙酸乙烯酯、邻苯二甲酸二甲酯、二甲基甲酰胺、甲苯、二甲苯、高芳烃石脑油、乙腈、乙酸乙酯、丙酮、二氯甲烷、四氢呋喃、己烷、二甲基亚砜、N-甲基-2-吡咯烷酮及其组合的一种或多种有机溶剂。在一些方面,单体溶液包括选自盐酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、硝酸、磷酸、硫酸、硼酸、高氯酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、乙酸钠、辛酸、十一酸、月桂酸、草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和辛二酸中的一种或更多种酸。在一些方面,单体溶液包括水。

[0087] 在一些方面,单体溶液的pH值为约1至约7。在一些方面,单体溶液的pH值为约1至约6。在一些方面,单体溶液的pH值为约2至约6。在一些方面,单体溶液的pH值为约3至约6。在一些方面,单体溶液的pH值为约4至约6。在一些方面,单体溶液的pH值为约5至约6。

[0088] 在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约5,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约1,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约500ppm。

[0089] 在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约5,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约1,000ppm。在一些方面,将组合物添加到单体中,使得第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约500ppm。

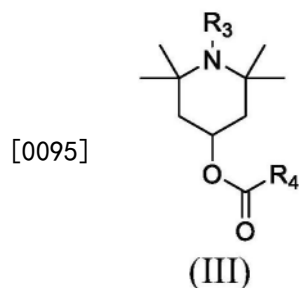
[0090] 本公开的方法可用于抑制制造过程中单体的过早聚合,特别是在酸性条件下进行的那些。例如,本公开的方法可用于防止丙烯酸酯的聚合,丙烯酸酯可包括但不限于丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸及其酯和乙酸乙烯酯。

[0091] 本公开的方法还可用于防止苯乙烯在制造和纯化过程中过早聚合。

[0092] 本公开的方法也可用于丁二烯萃取过程。这种效用源于极性有机相和有机相之间的平衡分配系数。

[0093] 用于制备本公开的聚合抑制剂的方法

[0094] 本公开还涉及用于制备式(III)的化合物的方法:

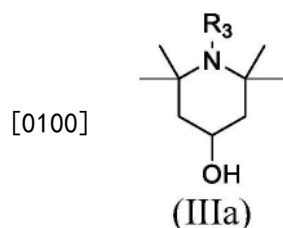


[0096] 其中:

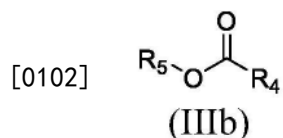
[0097]  $R_3$ 是 $-O\cdot$ 或 $-OH$ ;并且

[0098]  $R_4$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基、 $C_1-C_{22}$ 环烷基、芳基和 $C_1-C_{22}$ 亚烷基芳基,其中该环烷基和芳基任选地被一个或多个 $C_1-C_{22}$ 烷基、 $C_1-C_{22}$ 烯基、 $C_1-C_{22}$ 炔基或芳基取代。

[0099] 在一些方面,用于制备式(III)的化合物的方法包括将式(IIIa)的化合物:



[0101] 用(IIIb)的化合物:



[0103] 其中 $R_5$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基或 $C_1-C_{22}$ 烯基;

[0104] 在溶液中处理,得到式(III)的化合物。

[0105] 在一些方面, $R_3$ 是 $-O\cdot$ 。在一些方面, $R_3$ 是 $-OH$ 。

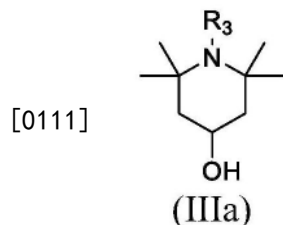
[0106] 在一些方面, $R_4$ 是 $C_1-C_{22}$ 烷基。在一些方面, $R_4$ 是 $C_1-C_{12}$ 烷基。在一些方面, $R_4$ 是 $C_1-C_6$ 烷基。在一些方面, $R_4$ 是乙基。在一些方面, $R_4$ 是甲基。

[0107] 在一个方面,  $R_3$  是  $-O\cdot$  并且  $R_4$  是甲基。在另一方面,  $R_3$  是  $-O\pi$  并且  $R_4$  是乙基。在另一方面,  $R_3$  是  $-OH$  并且  $R_4$  是甲基。在另一方面,  $R_3$  是  $-OH$  并且  $R_4$  是乙基。

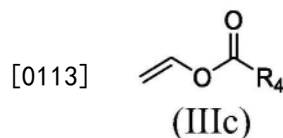
[0108] 在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_{22}$  烷基。在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_{12}$  烷基。在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_6$  烷基。

[0109] 在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_{22}$  烯基。在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_{12}$  烯基。在一些方面,  $R_5$  是  $C_1-C_6$  烯基。在一些方面,  $R_5$  是  $C_2$  烯基。

[0110] 在一些方面, 用于制备式 (III) 的化合物的方法包括将式 (IIIa) 的化合物:



[0112] 用 (IIIc) 的化合物:



[0114] 在溶液中进行处理, 得到式 (III) 的化合物。

[0115] 在一些方面, 在催化剂和热的存在下, 用式 (IIIb) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物。在一些方面, 在催化剂和热的存在下, 用式 (IIIc) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物。普通技术人员将理解, 有许多合适的催化剂可用于通过用式 (IIIb) 或 (IIIc) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物来形成式 (III) 的化合物。例如, 在一些方面, 催化剂是含胺化合物。在某些方面, 催化剂是 4-二甲基氨基吡啶, 也称为 DMAP。在一些方面, 将式 (IIIa) 和 (IIIb) 或 (IIIc) 的化合物的溶液加热至约  $50^{\circ}\text{C}$  至约  $100^{\circ}\text{C}$  的温度。在一些方面, 将溶液加热至约  $50^{\circ}\text{C}$  至约  $85^{\circ}\text{C}$  的温度。

[0116] 在一些方面, 制备式 (iii) 的化合物的方法还包括用氮气流吹扫溶液。在一些方面, 用氮气流吹扫溶液的步骤与用式 (IIIb) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物以提供式 (III) 的化合物的步骤同时进行。在一些方面, 用氮气流吹扫溶液的步骤与用式 (IIIc) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物以提供式 (III) 的化合物的步骤同时进行。在一些方面, 用氮气流吹扫溶液的步骤在用式 (IIIb) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物以提供式 (III) 的化合物的步骤之后进行。在一些方面, 用氮气流吹扫溶液的步骤在用式 (IIIc) 的化合物处理式 (IIIa) 的化合物以提供式 (III) 的化合物的步骤之后进行。不受理论的约束, 用氮气流吹扫溶液的步骤可用于去除某些反应副产物, 该反应副产物将反应平衡推向式 (III) 的化合物的形成。

[0117] 实施例

[0118] 实施例1-制剂1的制备

[0119] 使用以下程序制备本公开的组合物 (下文称为制剂1)。

[0120] 向反应容器中添加 206g 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基 (HTEMPO) 和 290g 乙酸乙烯酯。随后搅拌所得溶液直至所有 HTEMPO 溶解, 并将所得混合物加热至  $65^{\circ}\text{C}$ 。然后添加

1.5g 4-二甲基氨基吡啶 (DMAP)。将反应温度保持在65°C,并将混合物搅拌30分钟。随后将反应温度升至75°C,并将溶液再搅拌30分钟。然后将2.4g DMAP缓慢添加到反应混合物中,然后再搅拌1小时,保持反应温度在75°C。然后将反应混合物加热至80°C至85°C之间的温度并再搅拌2小时。然后将反应混合物调节至75°C的温度,并用氮气流吹扫150分钟。然后将反应混合物冷却至室温,并再添加762g乙酸乙烯酯。将最终产物溶液转移到储存容器中。

[0121] 制剂1的最终产物是具有以下组分的溶液:

组分	浓度(重量%)
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基	19% ± 1%
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	1.75% ± 0.25%
草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯	4% ± 1%
乙酸乙烯酯	77.5% ± 2.5%

[0123] 实施例2-制剂2的制备

[0124] 使用以下程序制备本公开的组合物(下文称为制剂2)。

[0125] 向反应容器中添加206g HTEMPO、114g乙酸乙烯酯、6.18g DMAP和50g邻苯二甲酸二甲酯。将所得溶液加热至65°C并搅拌直至所有HTEMPO溶解。然后将反应混合物在50°C的温度下搅拌30分钟。然后将反应混合物加热至83°C并搅拌1小时。随后,将反应混合物保持在75°C的温度下,并用氮气流吹扫150分钟。然后将反应混合物冷却至室温并添加635g邻苯二甲酸二甲酯。将最终产物溶液转移到储存容器中。

[0126] 制剂2的最终产物是具有以下组分的溶液:

组分	浓度(重量%)
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基	19% ± 1%
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	1.75% ± 0.25%
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	1.75% ± 0.25%
草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯	4% ± 1%
邻苯二甲酸二甲酯	74% ± 1%

[0128] 实施例3-制剂3的制备

[0129] 使用以下程序制备本公开的组合物(下文称为制剂3)。

[0130] 向反应容器中添加206g HTEMPO、114g乙酸乙烯酯、6.18g DMAP、50g DMF。将所得溶液加热至65°C以溶解HTEMPO,之后将反应温度保持在50°C下30分钟。将温度升至83°C,同时将反应溶液保持搅拌60分钟。将所得溶液加热至65°C并搅拌直至所有HTEMPO溶解。然后将反应混合物在50°C的温度下搅拌30分钟。然后将反应混合物加热至83°C并搅拌1小时。随后,将反应混合物保持在75°C的温度下,并用氮气流吹扫150分钟,以除去乙醛副产物。然后将反应混合物冷却至室温并添加635g二甲基甲酰胺。将最终产物溶液转移到储存容器中。

[0131] 制剂3的最终产物是具有以下组分的溶液:

组分	浓度 (重量%)
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基	19%±1%
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	1.75%±0.25%
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	1.75%±0.25%

组分	浓度 (重量%)
草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯	4%±1%
二甲基甲酰胺	74%±1%

[0134] 实施例4-制剂4的制备

[0135] 使用以下程序制备本公开的组合物(下文称为制剂4)。

[0136] 向反应容器中添加206g HTEMPO、132g丙酸乙酯、6.18g DMAP和50g邻苯二甲酸二甲酯。将所得溶液加热至65°C并搅拌直至所有HTEMPO溶解。然后将反应混合物在50°C的温度下搅拌30分钟。然后将反应混合物加热至83°C并搅拌1小时。随后,将反应混合物保持在75°C的温度下,并用氮气流吹扫150分钟,以除去反应副产物。然后将反应混合物冷却至室温并添加635g邻苯二甲酸二甲酯。将最终产物溶液转移到储存容器中。

[0137] 制剂4的最终产物是具有以下组分的溶液:

组分	浓度 (重量%)
4-丙酰氧基-2,2,6,6-四四甲基哌啶-1-氧基	19% ± 1%
4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	2.5% ± 0.5%
4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇	2.5% ± 0.5%
草酸双((2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基)-4-基)酯	4% ± 1%
邻苯二甲酸二甲酯	74% ± 1%

[0139] 实施例5-丙烯酸的聚合抑制

[0140] 通过以下方案评估本公开的组合物抑制丙烯酸聚合的能力。

[0141] 向250mL圆底烧瓶中装入30g新蒸馏的丙烯酸,并将待测试的聚合抑制剂单独添加到每个烧瓶中。具体地,评估了由3.2ppm HTEMPO、3.2ppm OTEMPO、6.4ppm制剂1(50%活性组分)和6.4ppm制剂4(50%活性组分)提供的聚合抑制。将样品加热至110°C并在转盘上搅拌。然后将溶液达到110°C到其变浑浊的时间记录为测定的终点。

[0142] 所测试的样品和测定结果总结于下表1中。结果也示于图1中。

[0143] 制剂2和制剂4表现出比单独的4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-乙酰氧基TEMPO)、4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇(4-乙酰氧基TEMPOH)、4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-丙酸酯TEMPO)、4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇(4-丙酸酯TEMPOH)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(HTEMPO)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇(HTEMPOH)和4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(OTEMPO)出乎意料地更高的抗聚合剂活性。此外,制剂2和4显示出协同作用,因为具有稳定氮氧自由基的聚合抑制剂与具有羟胺的聚合抑制剂的组合产生比单独的任一组分更大的聚合抑制,控制活性组分的总剂量。

[0144] 表1

抑制剂	制剂			凝胶化 时间 (min)	优于组分的 制剂性能	优于 HTEMPO 的制剂性能
	组分	重量 (ppm)	浓度 (mmol)			
制剂 2	4-乙酰氧基 TEMPO	2.9	13.6	272		272/160=1.70
	4-乙酰氧基 TEMPOH	0.2	0.9			
	HTEMPOH	0.2	1.1			
具有 4-乙酰氧基 TEMPOH 的制剂 2	4-乙酰氧基 TEMPO	1.4	6.5	271		271/160=1.69
	4-乙酰氧基 TEMPOH	1.8	8.4			
	HTEMPOH	0.2	1.1			
4-乙酰氧基 TEMPO		3.2	15.0	230	272/230=1.8 (制剂 2)	230/160=1.44
4-乙酰氧基 TEMPOH		3.2	14.9	184	272/184=1.48 (制剂 2)	184/160=1.15
HTEMPOH		3.2	18.5	480	272/160=1.51 (制剂 2)	180/160=1.13
HTEMPO		3.2	18.6	460	272/160=1.70 (制剂 2)	
O TEMPO		3.2	18.8	94	272/94=2.89 (制剂 2)	
制剂 4	4-丙酸酯 TEMPO	2.9	12.7	356		356/160=2.33
	4-丙酸酯 TEMPOH	0.2	0.9			
	HTEMPOH	0.2	1.1			
4-丙酸酯 TEMPO		3.2	14.0	296	356/296=1.20 (制剂 4)	296/160=1.85

[0145]

抑制剂	制剂			凝胶化 时间 (min)	优于组分的 制剂性能	优于 HTEMPO 的制剂性能
	组分	重量 (ppm)	浓度 (mmol)			
4-丙酸酯 TEMPOH		3.2	14.0	310	356/310=1.15 (制剂 4)	310/160=1.94

[0147] 实施例6-乙酸乙烯酯在乙酸中的聚合抑制

[0148] 通过以下方案评估本公开的组合物在乙酸存在下抑制乙酸乙烯酯聚合的能力。

[0149] 在8盎司广口瓶中装入0.0125g HTEMPO、O TEMPO、0.0250g制剂2 (50%活性组分) 或 0.0250g制剂4 (50%活性组分)。将0.125g过氧化苯甲酰添加到每个广口瓶中, 随后添加40重量%乙酸的游离乙酸乙烯酯溶液至250g的最终质量。用搅拌棒向一批十二个压力管中装入10g上述溶液。用氮气吹扫压力管2分钟, 然后立即密封每个管以保持氮气顶空。将管装入已预热至75°C的加热块中。20分钟后并且之后每隔30分钟, 从块中取出两根管, 聚合反应通过在冰浴中冷却而淬灭。如果有必要的话, 立即用四氢呋喃稀释冷却的聚合物溶液。然后评估每种稀释液的聚合物含量。将达到大于2%的可溶性聚合物含量所花费的时间用作确定

样品凝胶化的终点。

[0150] 所测试的样品和测定结果总结于下表2中。结果也示于图2中。

[0151] 制剂2和制剂4表现出比单独的4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-乙酰氧基TEMPO)、4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇(4-乙酰氧基TEMPOH)、4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(4-丙酸酯TEMPO)、4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇(4-丙酸酯TEMPOH)、4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(HTEMPO)和4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(OTEMPO)出乎意料地更高的抗聚合剂活性。此外,制剂1和4显示出协同作用,因为具有稳定氮氧自由基的聚合抑制剂与具有羟胺的聚合抑制剂的组合产生比单独的任一组分更大的聚合抑制,控制活性组分的总剂量。

[0152] 表2

抑制剂	制剂			凝胶化 时间 (min)	优于组分的 制剂性能	优于 HTEMPO 的制剂性能	
	组分	重量 (ppm)	浓度 (mmol)				
制剂 2	4-乙酰氧基 TEMPO	45	210	100		100/80=1.25	
	4-乙酰氧基 TEMPOH	3	14				
	HTEMPOH	3	17				
具有 4-乙酰氧基 TEMPOH 的制 剂 2	4-乙酰氧基 TEMPO	23	107	100		100/80=1.25	
	4-乙酰氧基 TEMPOH	27	126				
	HTEMPOH	2	12				
[0153] 4-乙酰氧基 TEMPO		50	232	90	100/90=1.11 (制剂 2)	90/80=1.13	
	4-乙酰氧基 TEMPOH		50	289	90	100/90=1.11 (制剂 2)	90/80=1.13
	HTEMPO		50	291	80	100/80=1.25 (制剂 2)	
	OTEMPO		50	294	80	100/80=1.25 (制剂 2)	
制剂 4	4-丙酸酯 TEMPO	56	197	100		100/80=1.25	
	4-丙酸酯 TEMPOH	3	14				
	HTEMPOH	3	17				
4-丙酸酯 TEMPO		50	219	90	100/90=1.11 (制剂 4)	90/80=1.13	
4-丙酸酯 TEMPOH		50	218	90	100/90=1.11 (制剂 4)	90/80=1.13	

[0154] 可以在无需过分实验的情况下根据本公开制备和执行本文所公开和要求保护的所有组合和方法。尽管本发明可以体现在许多不同的形式中,但是本文详细描述了本发明的具体优选实施方案。本公开为本发明的原理的范例并且不旨在使本发明限于所说明的特定实施方案。另外,除非明确相反地陈述,否则术语“一个/种”的使用旨在包括“至少一个/至少一种”或“一个或多个/一种或多种”。举例来说,“化合物”意欲包括“至少一种化合

物”或”一种或多种化合物”。

[0155] 按绝对术语或接近术语给出的任何范围旨在涵盖两者,并且本文所使用的任何定义旨在为澄清的并且不为限制性的。尽管阐述本发明的广泛范围的数值范围和参数是近似值,但具体实施例中阐述的数值尽可能精确地报告。然而,任何数值固有地含有必然由其相应的试验测量中发现的标准偏差引起的某些误差。此外,本文所公开的所有范围应理解为涵盖其中包含的任何和所有子范围(包括所有分数值和整体值)。

[0156] 本文所公开的任何组合物可包含以下、由以下组成或基本上由以下组成:本文所公开的任何元素、组分和/或成分,或本文所公开的元素、组分或成分中的两种或更多种元素、组分或成分的任何组合。

[0157] 本文所公开的任何方法可包括以下、由以下组成或基本上由以下组成:本文所公开的任何方法步骤或本文所公开的方法步骤中的两种或更多种方法步骤的任意组合。

[0158] 与”包括”、”含有”或”特征在于”同义的过渡短语”包含”为包括性的或开放式的,并且不排除附加未引用的元素、组分、成分和/或方法步骤。

[0159] 过渡短语”由.....组成”排除权利要求书中未指定的任何元素、组分、成分和/或方法步骤。

[0160] 过渡短语”基本上由.....组成”将权利要求的范围限制为指定的元素、组分、成分和/或步骤,以及那些实质上不影响所要求保护的发明的基本和新颖特征的元素、组分、成分和/或步骤。

[0161] 除非另外指定,否则本文所指的所有分子量均为重均分子量,并且所有粘度均在25°C下用纯(未经稀释)的聚合物测量。

[0162] 如本文所用,术语”约”是指引用的值在由它们各自的测试测量中发现的标准偏差引起的误差内,并且如果那些误差不可确定,那么”约”可指代例如引用的值的5%以内。

[0163] 此外,本发明涵盖本文所述的各种实施方案中的一些或所有实施方案的任何和所有可能组合。还应当理解,对本文所描述的当前优选实施方案做出的各种改变和修改对于本领域的技术人员来说将是显而易见的。可在不脱离本发明的精神和范围且在不减少其预期的优势的情况下进行此类改变和修改。因此,所附权利要求旨在覆盖此类改变和修改。

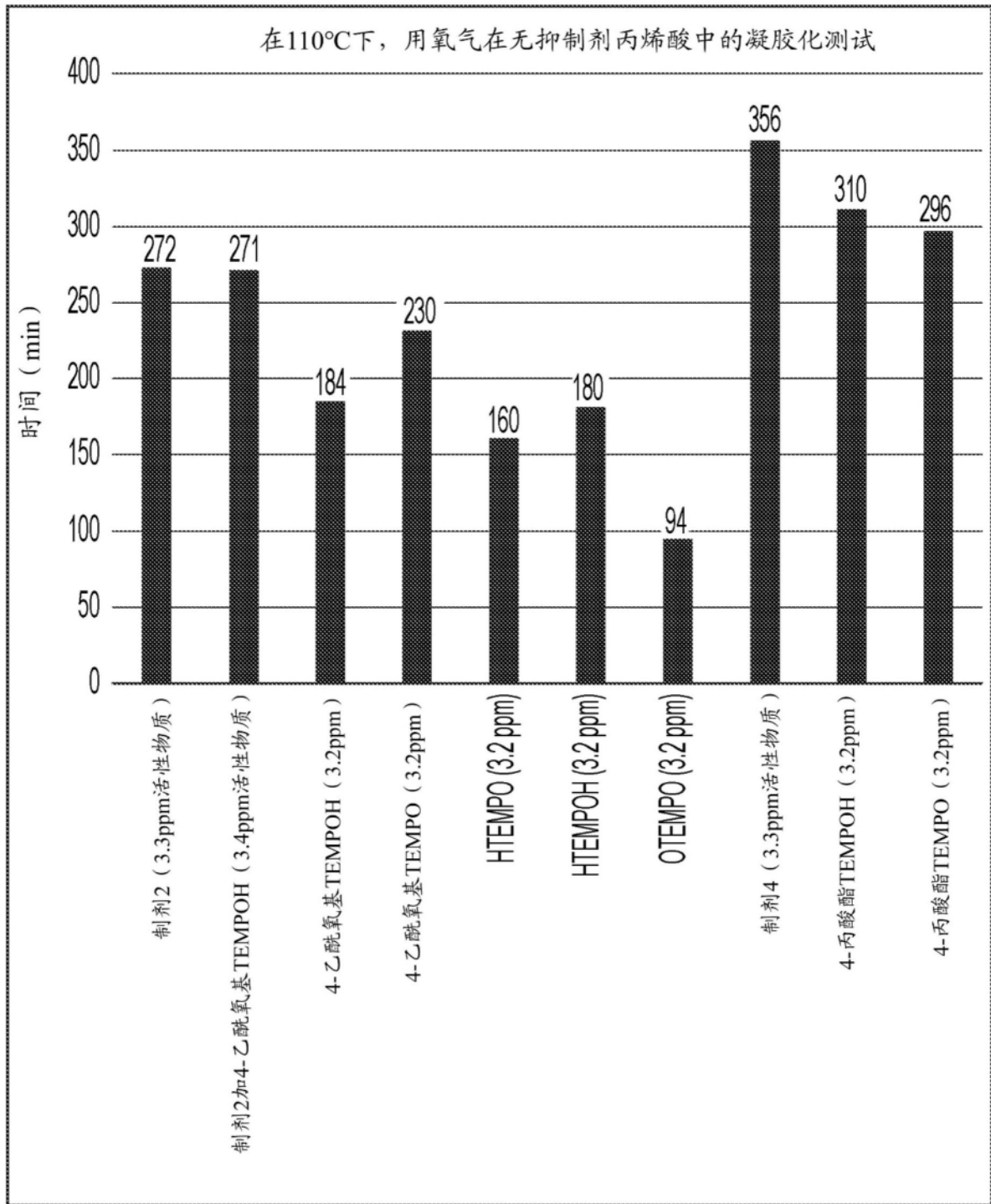


图1

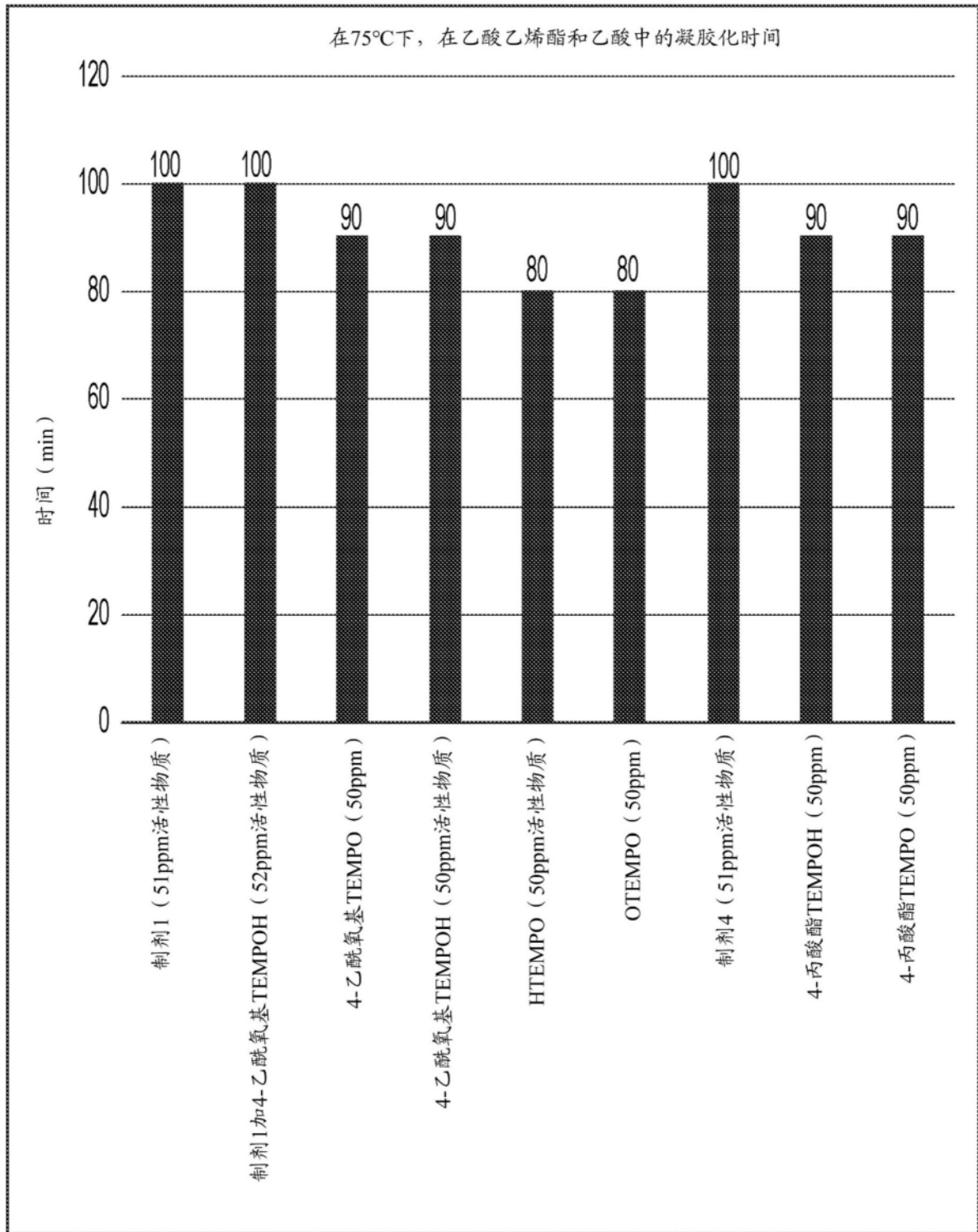


图2