



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09K 15/04 (2021.02); C08F 2/42 (2021.02); C07C 7/20 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2017139281, 19.04.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
19.04.2016

Дата регистрации:  
07.04.2021

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
20.04.2015 US 62/150,022

(43) Дата публикации заявки: 21.05.2019 Бюл. № 15

(45) Опубликовано: 07.04.2021 Бюл. № 10

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на  
национальной фазе: 20.11.2017

(86) Заявка РСТ:  
US 2016/028239 (19.04.2016)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2016/172076 (27.10.2016)

Адрес для переписки:  
105062, Москва, ул. Покровка, 33, ООО "АИС  
ИНТЭЛС"

(72) Автор(ы):

МАСЕРЕ Джонатан (US),  
КОЛОРАДО ДжиЭр. Рамон (US)

(73) Патентообладатель(и):

ЭКОЛАБ ЮЭсЭй ИНК. (US)

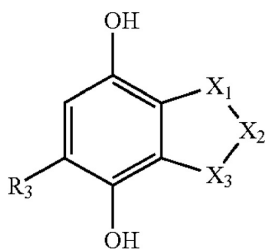
(56) Список документов, цитированных в отчете  
о поиске: WO 0140149 A2, 07.06.2001. DE  
102008061611 A1, 25.06.2009. WO 0140404 A1,  
07.06.2001. WO 2006078123 A1, 27.07.2006. US  
5221498 A, 22.06.1993. SU 941343 A, 07.07.1982.  
SU 763313 A, 15.09.1980. RU 2300536 C2,  
10.06.2007.

(54) ПРОСТРАНСТВЕННО ЗАТРУДНЕННЫЕ ГИДРОХИНОНЫ В КАЧЕСТВЕ СРЕДСТВ,  
ПРЕДОХРАНЯЮЩИХ ОТ ОБРАСТАНИЯ, В ОТНОШЕНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ

(57) Реферат:

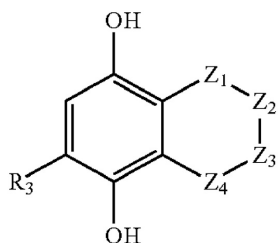
Изобретение относится к способу предотвращения засорения отложениями, обусловленными радикальной полимеризацией ненасыщенных соединений, в частности виниловых мономеров. Более конкретно, оно относится к использованию затрудненных гидрохинонов для ингибирования полимеризации, которая приводит к засорению отложениями технологического оборудования. Описан способ ингибирования полимеризации во время переработки, транспортировки или хранения потока углеводородов, содержащего углеводород

с ненасыщенной углерод-углеродной связью, включающий приведение в контакт углеводородного продукта с эффективным количеством гидрохинонового соединения формулы (2) или формулы (3):



(2)

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  представляют собой  $-C(H)(R_4)$ ,  $R_3$  представляют собой алкил, арил, или гетероцикло,  $R_4$  независимо представляет собой водород, алкил, арил, или гетероцикло, и где гидрохиноновое соединение ингибирует полимеризацию углеводорода с ненасыщенной углерод-углеродной связью и углеводорода с ненасыщенной углерод-углеродной связью, включающей этилен, пропилен, ацетилен, стирол, бутадиен, или их комбинацию. Для увеличения эффективности ингибирования полимеризации гидрохиноновые соединения могут использоваться в комбинации с нитроксильными соединениями. Технический результат – предотвращение нежелательной полимеризации ненасыщенных соединений, предотвращение засорения отложениями на технологическом оборудовании в виде загрязняющего вещества, обусловленными данной нежелательной полимеризацией для множества технологических процессов с участием углеводородов, в которых присутствуют виниловые вещества. 10 з.п. ф-лы, 1 табл., 4 пр., 1 ил.



(3)

где  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  независимо представляют собой  $-O-$  или  $-C(H)(R_4)-$ , и где по меньшей мере один из  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  представляет собой  $-C(H)(R_4)-$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  независимо представляют собой  $-O-$  или  $-C(H)(R_4)-$ , и где по меньшей мере два из



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.  
*C09K 15/04* (2006.01)  
*C08F 2/42* (2006.01)  
*C07C 7/20* (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

*C09K 15/04 (2021.02); C08F 2/42 (2021.02); C07C 7/20 (2021.02)*(21)(22) Application: **2017139281, 19.04.2016**(24) Effective date for property rights:  
**19.04.2016**Registration date:  
**07.04.2021**

Priority:

(30) Convention priority:  
**20.04.2015 US 62/150,022**(43) Application published: **21.05.2019 Bull. № 15**(45) Date of publication: **07.04.2021 Bull. № 10**(85) Commencement of national phase: **20.11.2017**(86) PCT application:  
**US 2016/028239 (19.04.2016)**(87) PCT publication:  
**WO 2016/172076 (27.10.2016)**Mail address:  
**105062, Moskva, ul. Pokrovka, 33, OOO "AIS  
INTELS"**

(72) Inventor(s):

**MASERE Dzhonatan (US),  
KOLORADO DzhiEr. Ramon (US)**

(73) Proprietor(s):

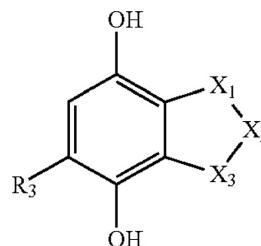
**EKOLAB YUEsEj INK. (US)**(54) **SPATIALLY HINDERED HYDROQUINONES AS AGENTS PREVENTING CLOGGING BY DEPOSITS WITH RESPECT TO UNSATURATED MONOMERS**

(57) Abstract:

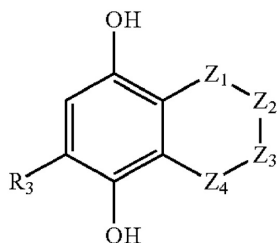
FIELD: polymerization.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preventing clogging by deposits caused by radical polymerization of unsaturated compounds, in particular vinyl monomers. More specifically, it refers to the use of hindered hydroquinones to inhibit polymerization, which leads to clogging of process equipment with deposits. A method for inhibiting polymerization during processing, transportation, or storage of a hydrocarbon stream containing a hydrocarbon with an unsaturated carbon-carbon bond is described, including bringing the hydrocarbon product into contact with an effective amount of the hydroquinone compound of Formula (2)

or Formula (3):



(2)



wherein  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  independently represent -O- or -C(H)( $R_4$ )-, and wherein at least one of  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_3$  represents -C(H)( $R_4$ )-,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  and  $Z_4$  independently represent -O- or -C(H)( $R_4$ )-, and wherein at least two of  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  and  $Z_4$  represent -C(H)( $R_4$ ),  $R_3$  are alkyl, aryl, or heterocyclo,  $R_4$  independently

(3)

represents hydrogen, alkyl, aryl, or heterocyclo, and wherein the hydroquinone compound inhibits the polymerization of a hydrocarbon with an unsaturated carbon-carbon bond and a hydrocarbon with an unsaturated carbon-carbon bond including ethylene, propylene, acetylene, styrene, butadiene, or a combination thereof. To increase the effectiveness of polymerization inhibition, hydroquinone compounds can be used in combination with nitroxyl compounds.

EFFECT: technical result is prevention of undesirable polymerization of unsaturated compounds, prevention of clogging with deposits on technological equipment in the form of a contaminant caused by this undesirable polymerization for a variety of technological processes involving hydrocarbons in which vinyl substances are present.

11 cl, 1 tbl, 4 ex, 1 dwg

R U 2 7 4 6 1 2 5 C 2

R U 2 7 4 6 1 2 5 C 2

## ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

В данной заявке испрашивается приоритет по заявке на патент США № 62/150022, поданной 20 апреля 2015 г., описание которой включено в данный документ в полном объеме посредством ссылки.

### ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение в целом относится к соединениям и способам для ингибирования свободнорадикальной полимеризации ненасыщенных соединений, в частности, виниловых мономеров. Более конкретно, оно относится к применению пространственно затрудненных гидрохиноновых соединений для ингибирования полимеризации ненасыщенных соединений, таких как виниловые мономеры, которые представляют собой составляющие потоков углеводородов.

### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

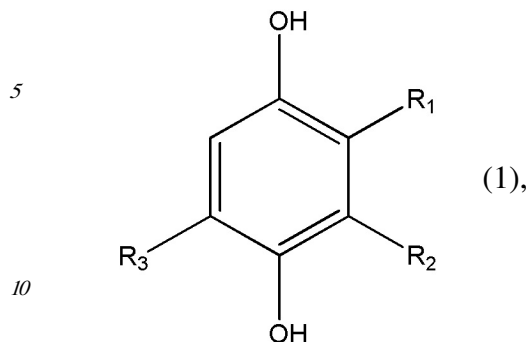
Ненасыщенные соединения, в частности виниловые мономеры, могут подвергаться нежелательной полимеризации на различных стадиях их изготовления, обработки, манипулирования, хранения и применения. Виниловые мономеры могут подвергаться самоинициируемой полимеризации при повышенных температурах даже при отсутствии активаторов полимеризации. Таким образом, нежелательная термическая полимеризация может представлять собой проблему в ходе очистки виниловых мономеров и в ходе внезапных остановок технологического процесса. Нежелательная полимеризация приводит к потере продукта, поскольку ценный конечный продукт в виде мономера потребляется в нежелательной побочной реакции. Кроме того, нежелательная полимеризация приводит к осаждению и отложению полимерных загрязняющих веществ на технологическое оборудование, тем самым снижая эффективность производства. Если нежелательная полимеризация эффективно не контролируется, для данного засорения отложениями технологического оборудования может потребоваться остановка технологического процесса для удаления нежелательного полимера с помощью физических способов. Данная проблема, в частности, является острой при изготовлении и очистке ароматических виниловых мономеров.

Для предотвращения образования нежелательного полимера, а также защиты технологического оборудования доминирующими продуктами в настоящее время являются эффективные и недорогие динитрофенолы (DNP). Прототип средств, препятствующих образованию полимеров, на основе DNP на рынке представлен 2,4-динитро-втор-бутилфенолом (DNBP). Он представляет собой высокоэффективное средство, препятствующее образованию полимеров. Однако, DNBP является очень токсичным и известен такой своей опасностью вредного воздействия на окружающую среду, что его применение является строго регламентированным с конечной целью полного устранения обращения указанного средства, препятствующего образованию полимеров. Ярким примером является европейский сборник законодательных актов REACH. Другим в равной степени значительным недостатком является то, что соединения на основе DNP характеризуются высвобождением выбросов NOx во время сжигания. Вследствие этих недостатков существует необходимость в соединениях, препятствующих образованию полимеров, которые являются столь же эффективным, как и DNBP со снижением полимеризации, но при этом безопасными и безвредными для окружающей среды.

### СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предусматривает способ уменьшения нежелательной полимеризации и последующего засорения отложениями оборудования во время обработки, транспортировки или хранения потоков углеводородов, содержащих

ненасыщенный углеводород, посредством которого указанные потоки приводят в контакт с эффективным количеством гидрохинонового соединения формулы 1:



где  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  независимо представляют собой водород, алкил, арил, гетероцикло, или  $R_1$  и  $R_2$  вместе с атомами углерода, к которым они присоединены, образуют 5- или 6-членный конденсированный цикло, арил, гетероцикло или гетероарильное кольцо; при этом по меньшей мере два из  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  являются отличными от водорода.

Другие объекты и признаки будут частично очевидны и частично указаны далее в данном документе.

#### КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ГРАФИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

20 Фигура 1 представляет собой график процента образованного полимера в зависимости от времени для различных ингибиторов полимеризации, включая 2,3,5-триметилгидрохинон (ТМГХ), 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметил-1-пиперидинилокси (НТЕМРО) и комбинацию ТМГХ и НТЕМРО.

Соответствующие ссылочные позиции обозначают соответствующие части в графических материалах.

#### ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНЫХ ВАРИАНТОВ РЕАЛИЗАЦИИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

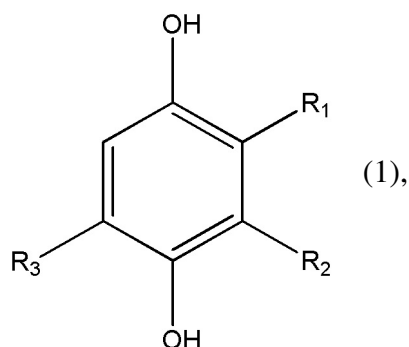
Настоящее изобретение направлено на способы применения пространственно затрудненных гидрохиноновых соединений для ингибирования полимеризации ненасыщенных соединений, таких как стирол, акриловая кислота и ее сложный эфир, метакриловая кислота и ее сложные эфиры, а также акриламиды, которые подвержены преждевременной полимеризации ненасыщенных углерод-углеродных связей.

Ненасыщенное соединение находится в контакте с эффективным количеством гидрохинонового соединения формулы 1. Ненасыщенные соединения характеризуются настолько высокими константами полимеризации, что они легко полимеризуются при типичных условиях обработки. Нежелательная полимеризация ненасыщенных соединений является дорогостоящей вследствие уменьшения количества необходимого получаемого мономера. Кроме того, полученный полимер выпадает в осадок и откладывается на технологическом оборудовании в виде загрязняющего вещества.

40 Отложение загрязняющего вещества снижает эффективность технологического процесса настолько, что становится необходимой остановка технологического процесса для физической очистки загрязненного оборудования. Физическая очистка оборудования является весьма дорогостоящей. Таким образом, способы предотвращения засорения отложениями, обусловленными данной нежелательной полимеризацией, являются целесообразными для множества технологических процессов с участием углеводородов, в которых присутствуют виниловые вещества.

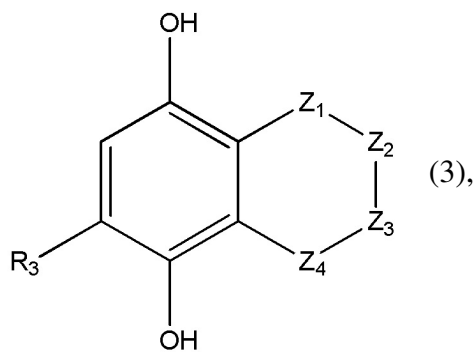
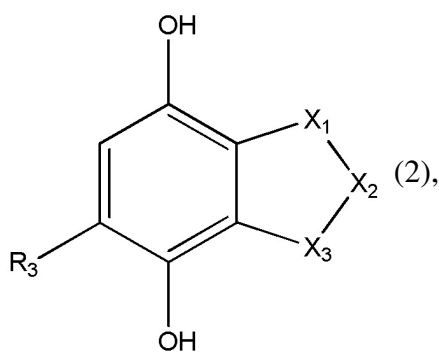
Один аспект настоящего изобретения представляет собой способ предотвращения засорения отложениями во время очистки, транспортировки или хранения

углеводородного потока, содержащего соединения, которые имеют реакционноспособные ненасыщенные углерод-углеродные связи, посредством которого указанные соединения приводят в контакт с эффективным количеством гидрохинонового соединения формулы 1,



где  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  независимо представляют собой водород, алкил, арил, гетероцикло, или  $R_1$  и  $R_2$  вместе с атомами углерода, к которым они присоединены, образуют 5- или 6-членный конденсированный цикл, арил, гетероцикло или гетероарильное кольцо; при этом по меньшей мере два из  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  являются отличными от водорода.

Для гидрохиноновых соединений формулы 1, если  $R_1$  и  $R_2$  вместе с атомами углерода, к которым они присоединены, образуют 5-членное или 6-членное конденсированное кольцо, соединение имеет структуру формулы 2 или формулы 3:



где  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  независимо представляют собой  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_4)-$  или  $-C(H)(R_4)-$ ;  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  независимо представляют собой  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N(R_4)-$  или  $-C(H)(R_4)-$ ;  $R_3$  представляет собой водород, алкил, арил или гетероцикло, и  $R_4$  независимо представляет собой водород, алкил, арил или гетероцикло.

Для соединений формулы 2  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  независимо могут представлять собой  $-O-$  или  $-C(H)(R_4)-$ , где по меньшей мере один из  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  представляет собой  $-C(H)(R_4)-$ . Дополнительно, для соединений формулы 3  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  независимо могут представлять собой  $-O-$  или  $-C(H)(R_4)-$ , и при этом по меньшей мере два из  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  представляет собой  $-C(H)(R_4)-$ .

Для соединений формулы 2 предпочтительно  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  независимо могут представлять собой  $-C(H)(R_4)-$ , где  $R_4$  представляет собой водород. Дополнительно, для соединения формулы 3  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  независимо могут представлять собой  $-C(H)(R_4)-$ , где  $R_4$  представляет собой водород.

Для способов с применением соединений формулы 1  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  независимо могут

представлять собой алкил. Предпочтительно для соединений формулы 1  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  независимо могут представлять собой метил, этил, пропил, бутил, пентил, гексил, гептил или октил. Более предпочтительно для соединений формулы 1  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  независимо могут представлять собой метил, этил, пропил или бутил. Наиболее предпочтительно  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  могут представлять собой метил.

Способы, описанные в данном документе, могут применяться для потоков углеводородов, содержащих этилен, пропилен, ацетилен, стирол, бутадиен или их комбинацию.

Кроме того, способы могут включать приведение в контакт потока углеводородов с нитроксильным соединением в комбинации с гидрохиноновыми соединениями формулы 1.

Нитроксильные соединения, применяемые в комбинации с гидрохиноновыми соединениями формулы 1, могут представлять собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-этокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-пропокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию. Предпочтительно нитроксильное соединение может представлять собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию. Более предпочтительно нитроксильное соединение представляет собой 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид.

Способ ингибирования полимеризации также может обеспечить предотвращение нежелательной полимеризации и засорения отложениями технологического оборудования в процессе первичного фракционирования, фракционирования легких фракций, фракционирования неароматических галогенированных винилов, сжатия технологического газа, в системе с применением пара разбавления, в башне щелочения, закалочной башне, в процессе экстракции бутадиена, дегидрирования пропана, стабилизации дизельного топлива и бензина, метатезиса олефинов, очистки стирола, очистки гидроксиуглеводородов или задерживает полимеризацию смол и композиций, содержащих этиленненасыщенные соединения. Предпочтительно с помощью способа ингибирования полимеризации могут предупреждать засорение отложениями вследствие полимеризации ненасыщенных и реакционноспособных соединений в процессах экстракции бутадиена или очистки стирола.

Другой аспект настоящего изобретения представляет собой композицию, содержащую соединение формулы 1 и растворитель. Подходящие органические растворители включают в себя, причем не ограничиваясь ими, пентан, гептан, гексан, бензол, этилбензол, толуол или их комбинацию.

Композиция может содержать один или более дополнительных ингибиторов полимеризации. Соединения, которые являются подходящими в качестве дополнительных ингибиторов полимеризации в композиции в соответствии с настоящим изобретением, включают в себя фенолы, алкилированные фенолы, нитрофенолы, нитрозофенолы, хиноны, гидрохиноны, хиноновые эфиры, хиноновые метильные соединения металлов, амины, гидроксилламины и фенотиазины.

Дополнительно, композиция, содержащая соединение формулы 1 и растворитель, может дополнительно содержать нитроксильное соединение. Данное нитроксильное соединение может представлять собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид,



4-этокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-пропокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию.

Предпочтительно нитроксильное соединение может представлять собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию. Более предпочтительно нитроксильное соединение представляет собой 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид.

Композиции на основе ингибитора полимеризации, описанные в данном документе, могут быть введены в мономер, подлежащий защите, с помощью любого традиционного способа. Его можно добавлять в виде раствора концентрата в подходящих растворителях непосредственно перед точкой необходимого применения с помощью подходящих средств. В дополнение, такие соединения могут быть введены по отдельности в дистилляционную технологическую линию с подаваемым потоком или через отдельные точки входа с обеспечением эффективного распределения композиции на основе ингибитора. Поскольку ингибитор постепенно исчерпывается во время операции, в целом необходимо поддерживать соответствующее количество ингибитора в дистилляционном устройстве посредством добавления ингибитора в ходе процесса дистилляции. Данное добавление может осуществляться либо, как правило, на непрерывной основе, либо путем периодической загрузки ингибитора в дистилляционную систему, если концентрация ингибитора поддерживается выше минимального необходимого уровня.

Эффективное количество соединения формул 1, 2 и 3 может составлять от около 0,1 ммоль до 5 ммоль, от около 0,1 ммоль до 4 ммоль, от около 0,1 ммоль до 3 ммоль, от около 0,1 ммоль до 2 ммоль, от около 0,2 ммоль до 5 ммоль, от около 0,2 ммоль до 4 ммоль, от около 0,2 ммоль до 3 ммоль; предпочтительно от около 0,2 ммоль до около 2 ммоль.

Если не указано иное, алкильная группа, описанная в данном документе, сама по себе или как часть другой группы, представляет собой необязательно замещенный линейный насыщенный одновалентный углеводородный заместитель, содержащий от одного до шестидесяти атомов углерода и предпочтительно от одного до тридцати атомов углерода в главной цепи или от восьми до тридцати атомов углерода в главной цепи, или необязательно замещенный разветвленный насыщенный одновалентный углеводородный заместитель, содержащий от трех до шестидесяти атомов углерода и предпочтительно от восьми до тридцати атомов углерода в главной цепи. Примеры незамещенных алкильных групп включают в себя метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, изобутил, втор-бутил, трет-бутил, н-пентил, изопентил, втор-пентил, трет-пентил и т.п.

"Циклоалкил" относится к циклическим алкильным группам с 3-10 атомами углерода, содержащим одно или несколько циклических колец, в том числе конденсированным, мостиковым и спиро-кольцевым системам. Примеры подходящих циклоалкильных групп включают в себя, например, адамантил, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклооктил, бицикло[2.2.2]октанил и т.п. Типичные циклоалкильные группы включают в себя циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил, бицикло[2.2.1]гептанил, бицикло[2.2.2]октанил и т.п.

Термин "гетероарил," применяемый в данном документе, относится к моноциклической, бициклической или трициклической ароматической гетероциклической группе, содержащей один или более гетероатомов (например, от 1 до 3 гетероатомов), выбранных из O, S и N, в кольце(-ах). Гетероарильные группы включают в себя, но не

ограничиваясь ими, пиридил, пиразинил, пиримидинил, пиридазинил, тиенил, фурил, имидазолил, пирролил, оксазолил (например, 1,3-оксазолил, 1,2-оксазолил), тиазолил (например, 1,2-тиазолил, 1,3-тиазолил), пиразолил, тетразолил, триазолил (например, 1,2,3-триазолил, 1,2,4-триазолил), оксадиазолил (например, 1,2,3-оксадиазолил),  
 5 тиадиазолил (например, 1,3,4-тиадиазолил), хинолил, изохинолил, бензотиенил, бензофурил и индолил. Гетероарильные группы могут незамещенными или замещенными одним или более подходящими заместителями, предпочтительно 1-5 подходящими заместителями, определенными выше.

Термины "гетероцикло", "гетероцикл" или "гетероциклил", применяемые в данном  
 10 документе, относятся к моноциклической, бициклической или трициклической группе, содержащей от 1 до 4 гетероатомов, выбранных из N, O, S(O)<sub>n</sub>, P(O)<sub>n</sub>, PR<sup>Z</sup>, NH или NR<sup>Z</sup>,

где R<sup>Z</sup> представляет собой подходящий заместитель. Гетероциклические группы необязательно содержат одну или две двойные связи. Гетероциклические группы  
 15 включают в себя, но не ограничиваясь ими, азетидинил, тетрагидрофуранил, имидазолидинил, пирролидинил, пиперидинил, пиперазинил, оксазолидинил, тиазолидинил, пиразолидинил, тиоморфолинил, тетрагидротиазинил, тетрагидротиадиазинил, морфолинил, оксетанил, тетрагидродиазинил, оксазинил, оксатиазинил, индолинил, изоиндолинил, хинуклидинил, хроманил, изохроманил и  
 20 бензоксазинил. Примеры моноциклических насыщенных или частично насыщенных кольцевых систем представляют собой тетрагидрофуран-2-ил, тетрагидрофуран-3-ил, имидазолидин-1-ил, имидазолидин-2-ил, имидазолидин-4-ил, пирролидин-1-ил, пирролидин-2-ил, пирролидин-3-ил, пиперидин-1-ил, пиперидин-2-ил, пиперидин-3-ил, пиперазин-1-ил, пиперазин-2-ил, пиперазин-3-ил, 1,3-оксазолидин-3-ил, изотиазолидин,  
 25 1,3-тиазолидин-3-ил, 1,2-пиразолидин-2-ил, 1,3-пиразолидин-1-ил, тиоморфолинил, 1,2-тетрагидротиазин-2-ил, 1,3-тетрагидротиазин-3-ил, тетрагидротиадиазинил, морфолинил, 1,2-тетрагидродиазин-2-ил, 1,3-тетрагидродиазин-1-ил, 1,4-оксазин-2-ил и 1,2,5-оксатиазин-4-ил. Гетероциклические группы могут незамещенными или замещенными одним или более подходящими заместителями, предпочтительно 1-3 подходящими  
 30 заместителями, определенными выше.

Термины "арил" или "ар", применяемые в данном документе, сами по себе или как часть другой группы (например, арилалкил или алкиларил), обозначают необязательно замещенные гомоциклические ароматические группы, предпочтительно моноциклические или бициклические группы, содержащие от 6 до 12 атомов углерода в части,  
 35 представляющей собой кольцо, такие как фенил, бифенил, нафтил, замещенный фенил, замещенный бифенил или замещенный нафтил. Фенил и замещенный фенил являются более предпочтительными арилами. Термин "арил" также включает в себя гетероарил.

Термин "замещенный", как в "замещенном ариле", "замещенном алкиле" и т.п., предусматривает, что в рассматриваемой группе (то есть алкиле, ариле или другой  
 40 группе, которая следует после термина) по меньшей мере один атом водорода, связанный с атомом углерода, замещен одной или более группами-заместителями, такими как гидрокси (-OH), алкилтио, фосфино, амидо (-CON(R<sub>A</sub>)(R<sub>B</sub>), где R<sub>A</sub> и R<sub>B</sub> независимо представляют собой водород, алкил или арил), amino(-N(R<sub>A</sub>)(R<sub>B</sub>), где R<sub>A</sub> и R<sub>B</sub> независимо  
 45 представляют собой водород, алкил или арил), галоген (фтор, хлор, бром, или йод), силильная группа, нитро (-NO<sub>2</sub>), эфирная группа (-OR<sub>A</sub>, где R<sub>A</sub> представляет собой алкил или арил), сложноэфирная группа (-OC(O)R<sub>A</sub>, где R<sub>A</sub> представляет собой алкил или арил), кето (-C(O)R<sub>A</sub>, где R<sub>A</sub> представляет собой алкил или арил), гетероцикло и

т.п. Когда к термину "замещенный" приводится список возможных замещенных групп, предполагается, что этот термин применяется к каждому члену этой группы. То есть фраза "необязательно замещенный алкил или арил" должна интерпретироваться как "необязательно замещенный алкил или необязательно замещенный арил".

5 "Алкиларил" означает арильную группу, присоединенную к исходной молекуле посредством алкиленовой группы. Число атомов углерода в арильной группе и алкиленовой группе выбирают так, чтобы находилось всего от около 6 до около 18 атомов углерода в алкиларильной группе. Предпочтительная алкиларильная группа представляет собой бензил.

10 "Виниловый мономер" относится к мономеру, содержащему по меньшей мере одну углерод-углеродную двойную связь. Мономер может быть замещен различными группами, такими как кислотные группы (например, группы акриловой кислоты), группы сложных эфиров (например, акрилатных сложных эфиров), галоген (например, винилхлорид), арил (например, стирол, винилтолуол, дивинилбензол), циано (например, акрилонитрил) и ацетокси (например, винилацетат). Мономер может быть

15 конъюгированным (например, бутадиен, цикlopentadiен, винилацетилен, инден и т.п.).

"Ингибитор" полимеризации относится к композиции, которая способна удалять радикалы в процессе радикальной полимеризации. Ингибиторы могут применяться для стабилизации мономеров и предотвращения их полимеризации или гашения

20 полимеризации, когда достигается необходимая конверсия. Они также могут применяться для регуляции или контроля кинетики процесса полимеризации.

"Переработка" потока углеводородов означает разделение и/или очистку составных компонентов.

Подробно описав настоящее изобретение, будет очевидно, что возможны

25 модификации и варианты, не выходящие за пределы объема изобретения, определенного прилагаемой формулой изобретения.

## ПРИМЕРЫ

Вышеизложенное может быть лучше понято со ссылкой на следующие примеры, которые представлены в целях иллюстрации и не предназначены для ограничения

30 объема изобретения.

### Пример 1. Характеристики ТМГХ

Характеристики средства, препятствующего образованию полимеров, на основе ТМГХ определяли с применением статического метода, при котором получали 0,31

35 mM раствор средства, препятствующего образованию полимеров, в стироле, не содержащем ингибитора. Из коммерческого стирола удаляли стабилизатор, 4-трет-бутилкатехол (ТБК), с применением колонки с оксидом алюминия. Получали раствор, содержащий 0,31 mM ТМГХ, путем растворения 0,0179 г в растворе 350 г свежего расконсервированного стирола. Каждую из двадцати-четырёх пробирок с резьбой для

40 проведения реакций под давлением Ace Glass № 15, оснащенных колпачками с резьбой из ПТФЭ и уплотнительными кольцами из фторэластомера (FETFE), заполняли 9 мл раствора. Растворенный кислород удаляли из растворов путем барботирования азотом в течение 2 минут. Сразу после барботирования каждую пробирку немедленно запечатывали и выдерживали раствор в атмосфере азота. Пробирки загружали в нагревательный блок, который был предварительно нагрет до 120°C. Через 30 минут

45 и затем каждые 15 минут из блока доставали четыре пробирки и гасили реакцию полимеризации путем охлаждения на ледяной бане. Охлажденные растворы полимер сразу разбавляли толуолом.

С целью измерения количества образованного полимера для осаждения полимера

применяли метанол в соответствии с методом ASTM D2121. Оптическую плотность растворов полимер-метанол измеряли при 420 нм. С применением калибровочной кривой измеряли концентрации полимера в каждой из пробирок и усредняли четыре экспериментальные точки для каждого момента времени.

Запатентованный метод также применяли для измерения полимера в разбавленных растворах аналита.

**Пример 2.** ТМГХ с добавлением 4-гидрокси-2,2,6,6-тетра-метилпиперидинокси (НТЕМРО)

ТМГХ (0,0090 г) и НТЕМРО (0,0100 г) растворяли в расконсервированном стироле с получением 0,16 мМ ТМГХ и 0,16 мМ раствора НТЕМРО. С применением процедуры в примере 1 определяли активность средства, препятствующего образованию полимеров, в отношении комбинации ТМГХ и НТЕМРО.

**Пример 3.** 4-Гидрокси-2,2,6,6-тетра-метилпиперидинокси (НТЕМРО)

НТЕМРО (0,0199 г) растворяли в расконсервированном стироле с получением 0,33 мМ раствора. С применением процедуры в примере 1 определяли активность средства, препятствующего образованию полимеров, в отношении НТЕМРО.

**Пример 4.** Необработанный стирол

Сразу после удаления ТБК из стирола аликвотами стирола по 9 г заполняли каждую из вышеуказанных пробирок для проведения реакций под давлением. После этого из растворов удаляли растворенный кислород, проводили реакции полимеризации и анализ полимера в соответствии с процедурой в примере 1.

Время (минуты)	(вес/вес) Полимер (полистирол) Концентрация Процентная доля			
	Холостая проба	ТМГХ	НТЕМРО	ТМГХ-НТЕМРО
0	0	0	0	0
30	1,96	0,044	0,0135	0,0133
45	3,24	0,110	0,0187	0,0158
60	4,72	0,214	0,0237	0,0229
75	6,36	0,543	0,0263	0,0232
90	7,78	1,04	0,0366	0,0298
105	10,57	1,75	0,0693	0,0510
120		2,79	0,492	0,0850
135		5,06	1,53	0,237
150		6,45	2,47	1,18

При введении элементов настоящего изобретения или их предпочтительных вариантов реализации формы единственного числа предназначены для обозначения того, что присутствуют один или более указанных элементов. Термины "содержащий", "включающий в себя" и "имеющий" имеют включительный характер и означают, что в данном случае возможны дополнительные элементы, отличные от перечисленных элементов.

Ввиду вышеизложенного будет очевидно, что достигнуты несколько целей настоящего изобретения и достигнуты другие преимущественные результаты.

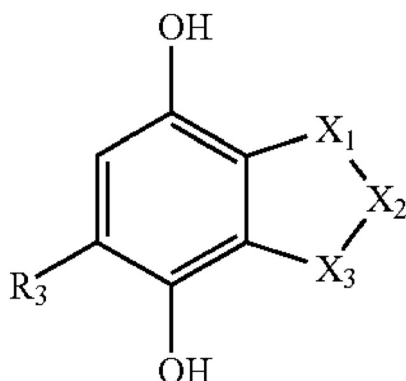
Поскольку различные изменения могут быть сделаны в вышеуказанных соединениях и способах без отхода от объема настоящего изобретения, предполагается, что все материалы, содержащиеся в вышеприведенном описании, должны интерпретироваться как иллюстративные, а не в ограничительном смысле.

#### (57) Формула изобретения

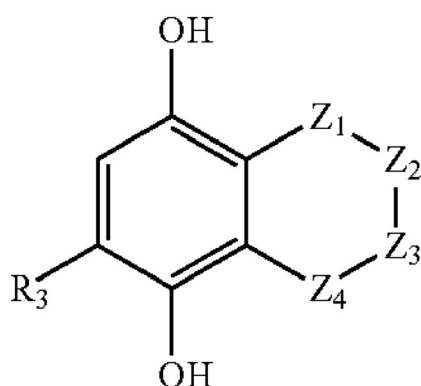
1. Способ ингибирования полимеризации во время переработки, транспортировки или хранения потока углеводородов, содержащего углеводород с ненасыщенной

углерод-углеродной связью, включающий приведение в контакт углеводородного продукта с эффективным количеством гидрохинонового соединения формулы (2) или формулы (3)

(2)



(3)



где  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  независимо представляют собой -O- или -C(H)(R<sub>4</sub>)-, и где по меньшей мере один из  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_3$  представляет собой -C(H)(R<sub>4</sub>)-;

$Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  независимо представляют собой -O- или -C(H)(R<sub>4</sub>)-, и где по меньшей мере два из  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$  и  $Z_4$  представляют собой -C(H)(R<sub>4</sub>)-.

$R_3$  представляют собой алкил, арил, или гетероцикло;

$R_4$  независимо представляет собой водород, алкил, арил или гетероцикло; и где гидрохиноновое соединение ингибирует полимеризацию углеводорода с ненасыщенной углерод-углеродной связью и углеводорода с ненасыщенной углерод-углеродной связью, включающей этилен, пропилен, ацетилен, стирол, бутадиен или их комбинацию.

2. Способ по п. 1, в котором соединение имеет структуру формулы (2).

3. Способ по п. 1, в котором соединение имеет структуру формулы (3).

4. Способ по п. 1, в котором углеводород с ненасыщенной углерод-углеродной связью включает этилен, пропилен, ацетилен, стирол, бутадиен или их комбинацию.

5. Способ по п. 1, в котором способ стабилизирует и ингибирует полимеризацию углеводород с ненасыщенной углерод-углеродной связью во время переработки или хранения потока углеводородов.

6. Способ по п. 1, в котором способ стабилизирует и ингибирует полимеризацию углеводород с ненасыщенной углерод-углеродной связью в процессе первичного фракционирования, сжатия технологического газа, экстракции бутадиена, дегидрирования пропана, стабилизации дизельного топлива и бензина, метатезиса олефинов, очистки стирола, очистки гидроксиуглеводородов или задерживает

полимеризацию смол и композиций, содержащих ненасыщенные этиленовой связью соединения.

7. Способ по п. 6, в котором процесс представляет собой экстракцию бутадиена или очистку стирола.

5 8. Способ по п. 1, дополнительно включающий приведение в контакт потока углеводородов с нитроксильным соединением в комбинации с гидрохиноновым соединением.

9. Способ по п. 8, в котором нитроксильное соединение представляет собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-метокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-этокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-пропокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию.

10. Способ по п. 8, в котором нитроксильное соединение представляет собой 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид, 4-бутокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид или их комбинацию.

11. Способ по п. 8, в котором нитроксильное соединение представляет собой 4-гидрокси-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксид.

20

25

30

35

40

45

