



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119013243 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 22

(21) 申请号 202380031718.4

(22) 申请日 2023.03.28

(30) 优先权数据

63/326,458 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/US2023/065048 2023.03.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/192866 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 裴振兴 P·J·C·坎波斯

D·罗萨纳 J·玛萨拉

(74) 专利代理机构 北京世峰知识产权代理有限公司

公司 11713

专利代理师 王建秀 刘小立

(51) Int.Cl.

C07B 63/04 (2006.01)

C08F 2/22 (2006.01)

C07C 7/20 (2006.01)

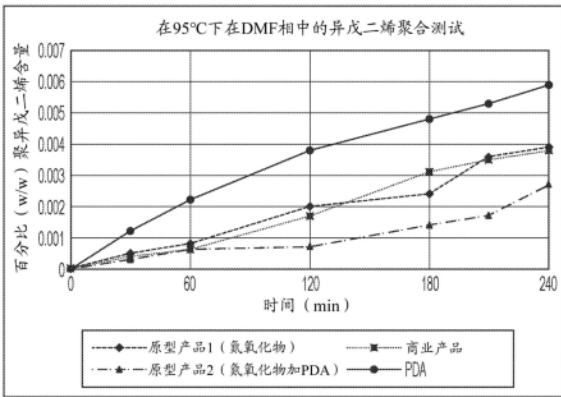
权利要求书4页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

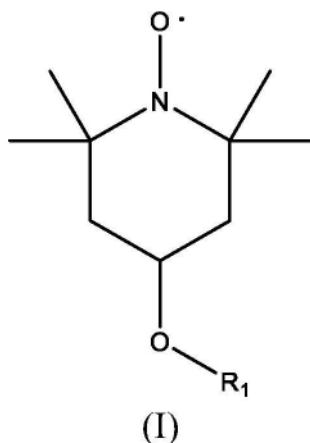
在共轭二烯单体的萃取蒸馏期间减少不想要的乳液聚合

(57) 摘要

提供了用于在负载有反应性乙烯基单体的烃流的加工期间减少不期望的乳液聚合的抑制剂组合物。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包括苯二胺的第二抑制剂。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工艺流中的步骤。该工艺流包括悬浮在本体相中的烯键式不饱和单体和作为干扰性蒸馏溶剂的高极性溶剂。



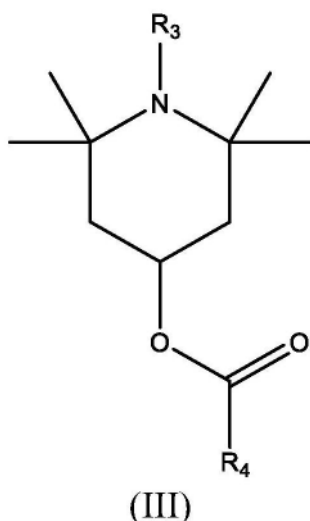
1. 一种抑制单体聚合的方法,所述方法包括:
将组合物添加到萃取蒸馏工艺中的工艺流中,
其中所述组合物包含第一抑制剂化合物,所述第一抑制剂化合物包含稳定的氮氧自由基;
和第二抑制剂化合物,所述第二抑制剂化合物包括苯二胺,
其中所述工艺流包含胶束。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一抑制剂化合物具有式(I):



其中 R_1 是 C_1 - C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法,其中所述第一抑制剂选自以下项组成的组:1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇;4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-乙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-庚基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-壬基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十三烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十四烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十五烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十六烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十七烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十八烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十九烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-(苯氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-(苄氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;2,2,6,6-四甲基-4-(萘-2-基氧基)哌啶-1-氧基;以及它们的任何组合。

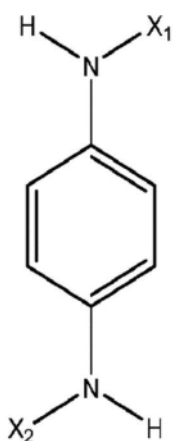
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述第一抑制剂是式III的化合物:



其中 R_3 是 $-O\cdot$ 或 $-OH$;并且 R_4 是 C_1-C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基或芳基取代。

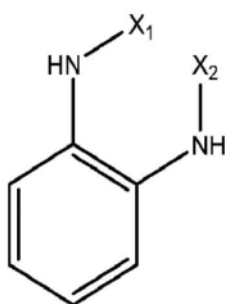
5. 根据权利要求4所述的方法,其中所述第一抑制剂选自由以下项组成的组:乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丁酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;戊酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;庚酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;辛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;壬酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;癸酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十一烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十二烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;二苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;棕榈酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;山嵛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;以及它们的任何组合。

6. 根据权利要求1至5中任一项所述的方法,其中所述第二抑制剂化合物是式(IV)或式(V)的苯二胺:



对苯二胺

(IV)



邻苯二胺

(V)

其中 X_1 和 X_2 独立地是 C_1-C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1-

C₂₂烷基或芳基取代。

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选自以下项组成的组: 1,2-苯二胺、1,4-苯二胺、N,N'-二甲基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-1,4-苯二胺、N,N'-二-1,4-二甲基戊基-1,4-苯二胺、N,N'-二乙酰基-1,4-苯二胺、N-叔丁基-N'-苯基-1,4-苯二胺、N,N'-二苯基-1,4-苯二胺以及它们的任何组合。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的方法, 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中任一项所述的方法, 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中任一项所述的方法, 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中任一项所述的方法, 其中所述组合物还包含有机溶剂。

12. 根据权利要求1至11中任一项所述的方法, 其中所述工艺流还包含选自以下项组成的组的烯键式不饱和单体: 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、环戊二烯、二环戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的任何组合。

13. 根据权利要求12所述的方法, 其中所述工艺流还包含至少一种极性萃取蒸馏溶剂和至少一种非极性萃取蒸馏溶剂, 在其中存在所述烯键式不饱和单体。

14. 根据权利要求13所述的方法, 其中在其中存在所述烯键式不饱和单体的所述至少一种极性萃取蒸馏溶剂和所述至少一种非极性萃取蒸馏溶剂彼此不混溶。

15. 根据权利要求13所述的方法, 其中与所述至少一种极性萃取蒸馏溶剂相比, 所述烯键式不饱和单体以更大的程度分配到所述至少一种非极性萃取蒸馏溶剂之一中。

16. 根据权利要求15所述的方法, 其中与所述至少一种极性萃取蒸馏溶剂相比, 所述第一抑制剂或所述第二抑制剂以更大的程度分配到所述至少一种非极性萃取蒸馏溶剂中。

17. 根据权利要求13至16中任一项所述的方法, 其中所述至少一种非极性萃取蒸馏溶剂选自以下项组成的组: 糠醛、乙酸乙烯酯、丙烯腈、1,3-丁二烯、苯乙烯、异戊二烯、环戊二烯、二环戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、四氢呋喃、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、苯、甲苯、乙苯、乙基甲苯、二氯甲烷、四氯甲烷、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、二环戊烷、环戊二烯、二环戊二烯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、壬酸乙酯、癸酸乙酯、十一酸乙酯、十二酸乙酯、十三酸乙酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯、十六酸乙酯、十八酸乙酯、山嵛酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、戊酸甲酯、己酸甲酯、庚酸甲酯、壬酸甲酯、癸酸甲酯、十一酸甲酯、十二酸甲酯、十三酸甲酯、十四酸甲酯、十五酸甲酯、十六酸甲酯、十八酸甲酯、山嵛酸甲酯、乙酸丙酯、丙酸丙酯、丁酸丙酯、戊酸丙酯、己酸丙酯、庚酸丙酯、壬酸丙酯、癸酸丙酯、十一酸丙酯、十二酸丙酯、十三酸丙酯、十四酸丙酯、十五酸丙酯、十六酸丙酯、十八酸丙酯、山嵛酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯、戊酸丁酯、己酸丁酯、庚酸丁酯、壬酸丁酯、癸酸丁酯、十一酸丁酯、十二酸丁酯、十三酸丁酯、十四酸丁酯、十五酸丁酯、十六酸丁酯、十八酸丁酯、山嵛酸丁酯、乙酸己酯、丙酸己酯、丁酸己酯、戊酸己酯、己酸己酯、庚酸己酯、壬酸己酯、癸酸己酯、十一酸己酯、十二酸己酯、十三酸己酯、十四酸己酯、十五酸己酯、十六酸己酯、十八酸己酯、山嵛酸己酯、

乙酸辛酯、丙酸辛酯、丁酸辛酯、戊酸辛酯、己酸辛酯、庚酸辛酯、壬酸辛酯、癸酸辛酯、十一酸辛酯、十二酸辛酯、十三酸辛酯、十四酸辛酯、十五酸辛酯、十六酸辛酯、十八酸辛酯、山萘酸辛酯以及它们的任何组合。

18. 根据权利要求13至17中任一项所述的方法, 其中所述至少一种极性萃取蒸馏溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、糠醛、N-甲基吡咯烷酮、乙腈、水以及它们的组合。

19. 根据权利要求1至18中任一项所述的方法, 其中将所述组合物添加到所述工艺流中, 使得所述第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

20. 根据权利要求1至19中任一项所述的方法, 其中将所述组合物添加到所述工艺流中, 使得所述第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

在共轭二烯单体的萃取蒸馏期间减少不想要的乳液聚合

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苯二胺的组合物,该组合物可用于抑制烯键式不饱和单体的乳液聚合。

背景技术

[0002] 烯键式不饱和单体的制造通常包括三个阶段:反应、粗产物回收和通过分馏进行的产物纯化。在高温下进行的蒸馏操作通常涉及回收和纯化阶段。烯键式不饱和单体(诸如苯乙烯、丁二烯、异戊二烯、二乙烯基苯、环戊二烯、二环戊二烯、乙酸乙烯酯、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体)存在于粗加工流或通过各种化学工业工艺制备的精制产品中。然而,所述单体具有高反应性,特别是在高温下、在氧的存在下或当与金属氧化物表面接触时。因此,这些单体类型非常易于通过自由基聚合而不期望地聚合。这个问题是严重的,特别是在高温下和在聚合引发剂(诸如有机过氧化物)的存在下。所得的聚合物可能有问题,并且导致设备“结垢”以及产品污染和消耗。一旦所得聚合物在加工阶段期间从溶液中沉淀出来并沉积在设备表面上,生产效率就会降低。作为工艺设备结垢的结果,必须停止操作以机械地清洗设备和/或去除不期望的聚合物。操作中断导致操作者的大量经济损失。聚合物也可作为可溶的产品污染物保留在溶液中。污染可能需要附加的加工步骤以从最终产品组合物或储存的产品中去除污染物聚合物。所有上述问题都使得必须开发和使用在线化学清洗程序来减轻结垢,并因而消除经济上昂贵的操作停机。

[0003] 这些单体的过早聚合通常通过计量加入能够消除或明显减少单体过早聚合的聚合抑制剂来减轻。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。

[0004] 在反应性共轭二烯单体(诸如丁二烯和异戊二烯)的萃取蒸馏过程中,所述低极性单体悬浮在液相和高极性溶剂(如N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)和乙腈)中。除非使用有效的抑制剂,否则分散的单体经历不想要的自由基聚合。这导致结垢,结垢将导致生产损失和意外的停机。

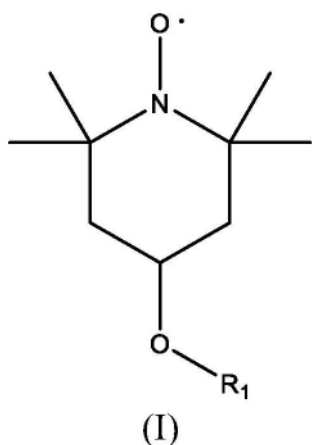
[0005] 常规的聚合抑制剂,诸如4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(HTEMPO)和4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(OTEMPO),基本上分布在液相中,并且较少分布在反应性单体的非极性液滴中,这使得它们在防止乳液聚合方面无效。

发明内容

[0006] 提供了一种用于抑制单体聚合的组合物。该组合物包含含有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物和包括苯二胺的第二抑制剂化合物。

[0007] 在一些方面,第一抑制剂化合物具有式(I):

[0008]

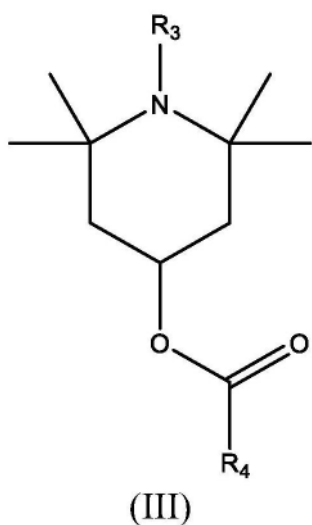


[0009] 其中 R_1 是 C_1 - C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0010] 在一些方面,第一抑制剂选自自由以下项组成的组:1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇;4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-乙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-庚基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-壬基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十三烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十四烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十五烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十六烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十七烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十八烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-十九烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-二十二烷氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-(苯氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;4-(苄氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基;2,2,6,6-四甲基-4-(萘-2-基氧基)哌啶-1-氧基;以及它们的任何组合。

[0011] 在一些方面,第一抑制剂是式III的化合物:

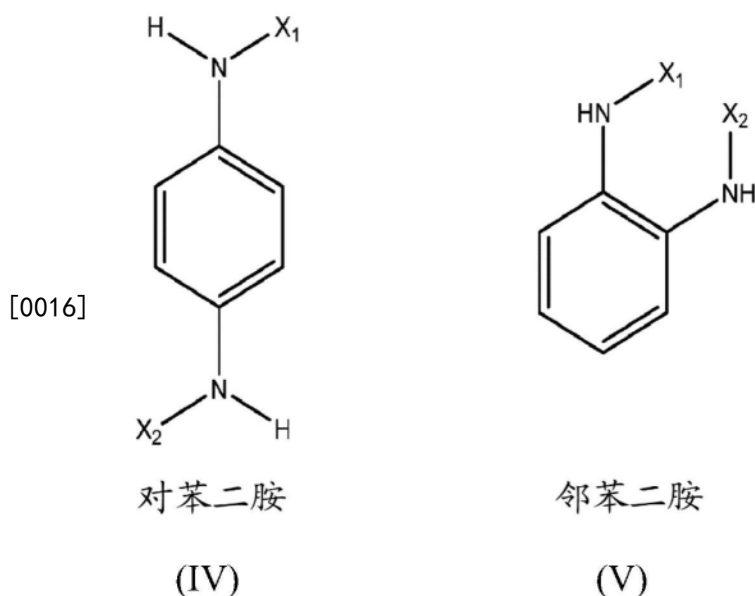
[0012]



[0013] 其中 R_3 是-O·或-OH;并且 R_4 是 C_1 - C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0014] 在一些方面,第一抑制剂选自由以下项组成的组:乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丁酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;戊酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;庚酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;辛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;壬酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;癸酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十一烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十二烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯二苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;棕榈酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;山嵛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;以及它们的任何组合。

[0015] 在一些方面,第二抑制剂化合物是式(IV)或式(V)的苯二胺:



[0017] 其中 X_1 和 X_2 独立地是 C_1 - C_{22} 烷基或芳基,其中该烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0018] 在一些方面, X_1 和 X_2 独立地是 C_1 - C_{22} 烷基或苯基,其中该烷基和苯基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0019] 在一些方面, X_1 和 X_2 独立地是 C_1 - C_{10} 烷基或苯基,其中该烷基和苯基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0020] 在一些方面, X_1 和 X_2 独立地是 C_1 - C_5 烷基或苯基,其中该烷基和苯基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0021] 在一些方面,第二抑制剂选自由以下项组成的组:1,2-苯二胺、1,4-苯二胺、N,N'-二甲基-对苯二胺、N,N'-二仲丁基-1,4-苯二胺、N,N'-二-1,4-二甲基戊基-1,4-苯二胺、N,N'-二乙酰基-1,4-苯二胺、N-叔丁基-N'-苯基-1,4-苯二胺、N,N'-二苯基-1,4-苯二胺以及它们的任何组合。

[0022] 在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约80重量%的浓度存在于组合

物中。

[0023] 在一些方面,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

[0024] 在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约100:1至约1:100。

[0025] 在一些方面,该组合物还包含有机溶剂。

[0026] 在一些方面,该组合物还包含选自由以下项组成的组的烯键式不饱和单体: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。

[0027] 提供了一种抑制单体聚合的方法。该方法包括将组合物添加到萃取蒸馏工艺中的工艺流中。该组合物包含第一抑制剂化合物,其包含稳定的氮氧自由基;和第二抑制剂化合物,其包含苯二胺。工艺流包含胶束。

[0028] 在一些方面,工艺流包括单体。

[0029] 在一些方面,工艺流包括选自DMF (N,N-二甲基甲酰胺)/糠醛、NMP (N-甲基吡咯烷酮)、乙腈以及它们的混合物的溶剂。有时,在萃取蒸馏工艺中发生分层现象或胶束。两个不混溶的层形成:非极性单体层和极性溶剂层。

[0030] 在一些方面,与至少一种极性萃取蒸馏溶剂相比,烯键式不饱和单体以更大的程度分配到至少一种非极性萃取蒸馏溶剂之一中。

[0031] 在一些方面,抑制剂配制物具有从极性溶剂层分配到单体层以抑制两层中的过早乳液聚合的能力。

[0032] 在一些方面,工艺流还包含至少一种极性萃取蒸馏溶剂和至少一种包含至少一种烯键式不饱和单体的非极性萃取蒸馏溶剂。

[0033] 在一些方面,至少一种极性萃取蒸馏溶剂和至少一种非极性萃取蒸馏溶剂彼此不混溶。

[0034] 在一些方面,与至少一种极性萃取蒸馏溶剂相比,第一抑制剂或第二抑制剂以更大的程度分配到至少一种非极性萃取蒸馏溶剂中。

[0035] 在一些方面,至少一种非极性萃取蒸馏溶剂是糠醛、四氢呋喃、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、壬烷、癸烷、十一烷、十二烷、十三烷、十四烷、苯、甲苯、乙苯、乙基甲苯、二氯甲烷、四氯甲烷、戊烯、己烯、庚烯、辛烯、壬烯、癸烯、十一碳烯、十二碳烯、十三碳烯、十四碳烯、环戊烷、环戊烯、环己烷、环己烯、二环戊烷、环戊二烯、二环戊二烯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丁酸乙酯、戊酸乙酯、己酸乙酯、庚酸乙酯、壬酸乙酯、癸酸乙酯、十一酸乙酯、十二酸乙酯、十三酸乙酯、十四酸乙酯、十五酸乙酯、十六酸乙酯、十八酸乙酯、山嵛酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、戊酸甲酯、己酸甲酯、庚酸甲酯、壬酸甲酯、癸酸甲酯、十一酸甲酯、十二酸甲酯、十三酸甲酯、十四酸甲酯、十五酸甲酯、十六酸甲酯、十八酸甲酯、山嵛酸甲酯、乙酸丙酯、丙酸丙酯、丁酸丙酯、戊酸丙酯、己酸丙酯、庚酸丙酯、壬酸丙酯、癸酸丙酯、十一酸丙酯、十二酸丙酯、十三酸丙酯、十四酸丙酯、十五酸丙酯、十六酸丙酯、十八酸丙酯、山嵛酸丙酯、乙酸丁酯、丙酸丁酯、丁酸丁酯、戊酸丁酯、己酸丁酯、庚酸丁酯、壬酸丁酯、癸酸丁酯、十一酸丁酯、十二酸丁酯、十三酸丁酯、十四酸丁酯、十五酸丁酯、十六酸丁酯、十八酸丁酯、山嵛酸丁酯、乙酸己酯、丙酸己酯、丁酸己酯、戊酸己酯、己酸己酯、庚酸己酯、壬酸己酯、癸酸己

酯、十一酸己酯、十二酸己酯、十三酸己酯、十四酸己酯、十五酸己酯、十六酸己酯、十八酸己酯、山嵛酸己酯、乙酸辛酯、丙酸辛酯、丁酸辛酯、戊酸辛酯、己酸辛酯、庚酸辛酯、壬酸辛酯、癸酸辛酯、十一酸辛酯、十二酸辛酯、十三酸辛酯、十四酸辛酯、十五酸辛酯、十六酸辛酯、十八酸辛酯、山嵛酸辛酯以及它们的任何组合。

[0036] 在一些方面,至少一种非极性萃取蒸馏溶剂是烷烃、烯烃、环状烷烃、环状烯烃、芳基、烷基芳基、芳基烷基、有机酯、醚、环醚和/或本领域已知的其他非极性溶剂。

[0037] 在一些方面,至少一种非极性萃取蒸馏溶剂选自以下项组成的组: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、环戊二烯、二环戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的任何组合。

[0038] 在一些方面,至少一种极性萃取蒸馏溶剂选自N,N-二甲基甲酰胺、糠醛、N-甲基吡咯烷酮、乙腈、水以及它们的组合。

[0039] 在一些方面,单体是烯键式不饱和单体。

[0040] 在一些方面,将组合物添加到工艺流中,使得第一抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

[0041] 在一些方面,将组合物添加到工艺流中,使得第二抑制剂化合物的浓度为约0.1ppm至约10,000ppm。

[0042] 在一些方面,单体选自以下项组成的组: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、二乙烯基苯、异戊二烯、环戊二烯、二环戊二烯、丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的任何组合。

[0043] 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了解,所公开的概念和具体方面可易于用作修改或设计用于实现本公开的相同目的的其他方面的基础。本领域技术人员还应认识到,此类公开等同方面不脱离所附权利要求书中所述的本公开的精神和范围。

附图说明

[0044] 下文具体参考附图描述本发明的具体实施方式。

[0045] 图1显示在95℃下在DMF中的异戊二烯聚合。

[0046] 图2显示在95℃下在庚烷中的异戊二烯聚合。

具体实施方式

[0047] 下面描述本公开的各个方面。可以通过参考以下详细描述更好地理解各方面要素的关系和功能。然而,各方面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方面不必要的细节,诸如例如常规合成和/或配制。

[0048] 在反应性共轭二烯单体的萃取蒸馏期间,可能发生乳液聚合,导致不想要的结垢。需要能够有效地防止乳液聚合的聚合抑制剂。本文所公开的组合物和方法可防止或减少乳液聚合。

[0049] 提供了一种抑制单体聚合的方法。该方法包括将组合物添加到萃取蒸馏工艺中的工艺流中。该组合物包含含有稳定氮氧自由基的第一抑制剂化合物和含有苯二胺的第二抑

制剂化合物。工艺流包含胶束。

[0050] 如本文所用,“胶束”是指两亲分子的聚集体。当搅拌不等量的两种不混溶液体使得少量液体作为液滴分散在大量液体中时,形成胶束。分散的液滴构成胶束,而本体液体是连续相。

[0051] 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热和化学稳定的氮氧自由基的化合物和苯二胺。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的氮氧自由基的化合物和苯二胺之外的组分。

[0052] 在可聚合单体的存在下,“聚合抑制剂”在停机条件下在诱导时间期间抑制这些单体的聚合。在聚合抑制剂完全消耗后经过诱导时间后,聚合物的形成以与完全不存在聚合抑制剂的情况相同的速率发生。

[0053] 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。

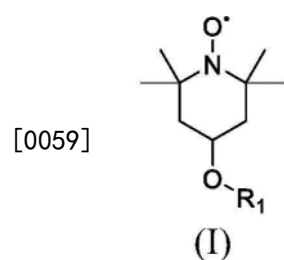
[0054] 术语“结垢”是指这样的聚合物、预聚物、低聚物和/或其他材料的形成,其在设备的操作条件下不溶于流和/或从流中沉淀出来并沉积在设备上。进而,本公开的抑制剂组合物可被称为“防垢”,因为它们抑制或减少污垢聚合物的形成。

[0055] 本公开的组合物

[0056] 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的氮氧自由基的第一抑制剂化合物和第二抑制剂化合物苯二胺。在一些方面,本文所用的组合物在蒸馏塔中在高苛刻度条件下特别有用。在一些方面,该组合物用于抑制单体聚合,其中该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、丙烯酸、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。

[0057] 在一些方面,本公开的组合物可用于在高苛刻度操作条件下抑制烯键式不饱和单体的聚合。

[0058] 在一些方面,具有稳定的氮氧自由基的第一抑制剂化合物是式(I)的化合物:



[0060] 其中 R_1 是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、 $-C_1-C_{22}$ 亚烷基芳基、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{ 烷基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{ 烯基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{ 炔基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{ 环烷基})$ 、 $-C(O)(\text{芳基})$ 或 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{ 亚烷基芳基})$,其中该烷基、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。

[0061] 术语“芳基”是指具有总共五个至十四个环碳原子的单环、二环(稠合)和三环(稠合或螺)烃环系统,其中该系统中的至少一个环是芳族的并且其中该系统中的每个环含有3个至7个环碳原子。术语“芳基”可与术语“芳基环”互换使用。

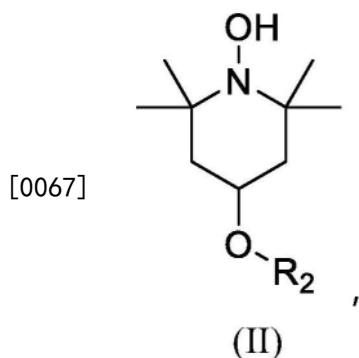
[0062] 在某些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{烷基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{烯基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{炔基})$ 、 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{环烷基})$ 、 $-C(O)(\text{芳基})$ 或 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{亚烷基芳基})$, 其中该烷基、环烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基、 C_1-C_{22} 烯基、 C_1-C_{22} 炔基和芳基取代。

[0063] 在一些方面, R_1 是 C_1-C_{22} 烷基或芳基, 其中该烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基或芳基取代。

[0064] 在一些方面, R_1 是 H。在一些方面, R_1 是 C_1-C_{22} 烷基。在一些方面, R_1 是 C_1-C_{22} 烯基。在一些方面, R_1 是 C_1-C_{22} 炔基。在一些方面, 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。在一些方面, 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。在一些方面, 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。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{烷基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{12} \text{烷基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_6 \text{烷基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(\text{甲基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(\text{乙基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(\text{丙基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(\text{丁基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{烯基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{炔基})$ 。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{环烷基})$, 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。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(\text{芳基})$, 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。在一些方面, R_1 是 $-C(O)(C_1-C_{22} \text{亚烷基芳基})$, 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。

[0065] 式 (I) 的化合物的示例包括但不限于 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇; 4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-乙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-庚基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-壬基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十三烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十四烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十五烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十六烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十七烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十八烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-十九烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-二二十烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-二二十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-二十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-(苯氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 4-(苄氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基; 或 2,2,6,6-四甲基-4-(萘-2-基氧基)哌啶-1-氧基。

[0066] 在其他方面, 第一抑制剂化合物具有式 (II):



[0068] 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、 $-C_1$ - C_{22} 亚烷基、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 烷基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 烯基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 炔基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 环烷基})$ 、 $-C(0)(\text{芳基})$ 和 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 亚烷基})$ ，其中该烷基、亚烷基、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。

[0069] 在某些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 烷基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 烯基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 炔基})$ 、 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 环烷基})$ 、 $-C(0)(\text{芳基})$ 和 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 亚烷基})$ ，其中该烷基、亚烷基、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。

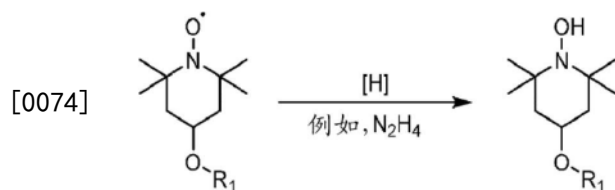
[0070] 在一些方面， R_2 是H。在一些方面， R_2 是 C_1 - C_{22} 烷基。在一些方面， R_2 是 C_1 - C_{22} 烯基。在一些方面， R_2 是 C_1 - C_{22} 炔基。在一些方面， R_2 是 C_1 - C_{22} 环烷基，其中该环烷基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基、 C_1 - C_{22} 烯基、 C_1 - C_{22} 炔基或芳基取代。在一些方面， R_2 是芳基，其中该芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基、 C_1 - C_{22} 烯基、 C_1 - C_{22} 炔基或芳基取代。在一些方面， R_2 是 $-C_1$ - C_{22} 亚烷基，其中该亚烷基任选地被芳基取代，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。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{12} \text{ 烷基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_6 \text{ 烷基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(\text{甲基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(\text{乙基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(\text{丙基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(\text{丁基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 烯基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 炔基})$ 。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 环烷基})$ ，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。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(\text{芳基})$ ，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。在一些方面， R_2 是 $-C(0)(C_1-C_{22} \text{ 亚烷基})$ ，其中该亚烷基任选地被芳基取代，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。

[0071] 在一些方面，式(II)的化合物是2,2,6,6-四甲基哌啶-1,4-二醇；4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-乙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-丙氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-丁氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-戊氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-己基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-庚基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-辛基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-壬基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-癸基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十三烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十四烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十五烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十六烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十七烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十八烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-十九烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇；4-癸基

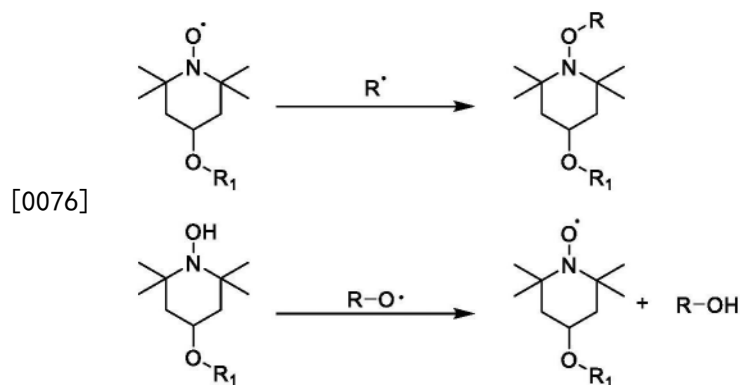
氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-二十烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-二十一烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-二十二烷基氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-(苯氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;4-(苄氧基)-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇;或2,2,6,6-四甲基-4-(萘-2-基氧基)哌啶-1-醇。

[0072] 在某些方面,本公开的组合物分别包含式(I)和(II)的化合物,其中 R_1 和 R_2 是相同的。例如,在一些方面,本公开的组合物分别包含式(I)和(II)的化合物,其中 R_1 和 R_2 各自独立地是-C(O)(C_1 - C_{22} 烷基)。在某些方面,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。

[0073] 本发明公开的具有羟胺的式(II)的化合物具有优于相应的氮氧化物(式(I)的化合物)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:



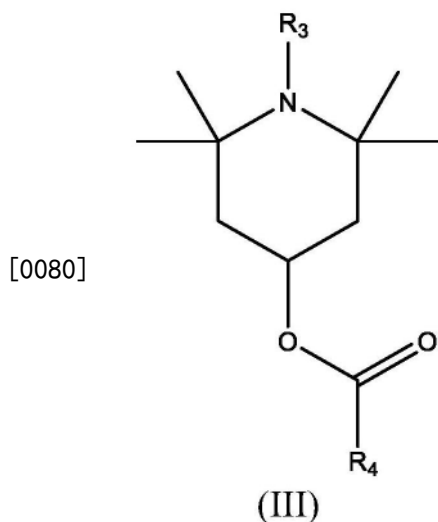
[0075] 当存在以碳为中心和以氧为中心的自由基引发剂时,与相应的氮氧化物相比,氮氧化物的羟胺具有提供附加的聚合抑制的潜力。这解释如下:



[0077] 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。

[0078] 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。

[0079] 在一些方面,第一抑制剂是式III的化合物:



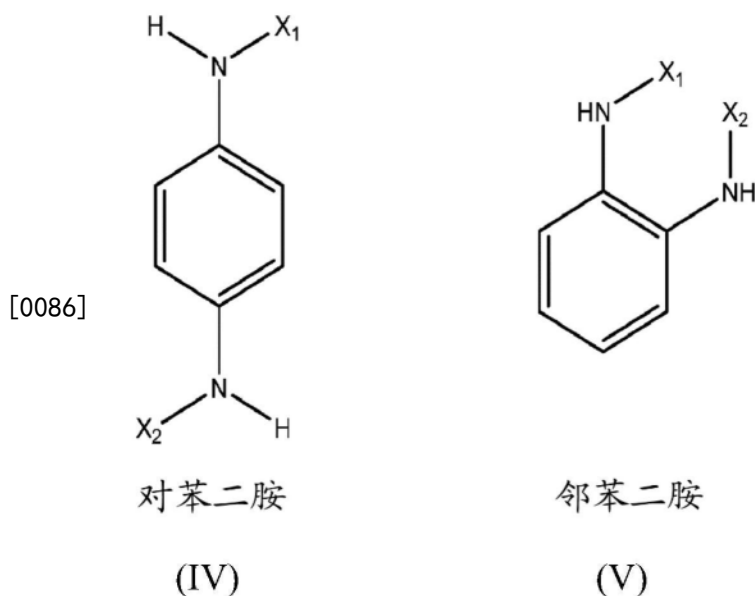
[0081] 其中 R_3 是 $-O\cdot$ 或 $-OH$;并且 R_4 是 C_1-C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基或芳基取代。

[0082] 在一些方面, R_3 是 $-O\cdot$ 。在一些方面, R_3 是 $-OH$ 。

[0083] 在一些方面, R_4 是任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基或芳基取代的 C_1-C_{22} 烷基。在一些方面, R_4 是任选地被一个或多个 C_1-C_{22} 烷基或芳基取代的芳基。

[0084] 式(iii)化合物的示例包括但不限于乙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丙酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;丁酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;戊酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;庚酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;辛酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;壬酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;癸酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十一烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;十二烷酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;2-乙基己酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;硬脂酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;二苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;棕榈酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;山萘酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯;或4-叔丁基苯甲酸1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯。

[0085] 在一些方面,第二抑制剂化合物是式(IV)或式(V)的苯二胺:



[0087] 其中 X_1 和 X_2 独立地是 C_1 - C_{22} 烷基或芳基,其中所述烷基和芳基任选地被一个或多个 C_1 - C_{22} 烷基或芳基取代。

[0088] 在一些方面,第二抑制剂化合物是式(IV)的苯二胺。在一些方面,第二抑制剂化合物是式(V)的苯二胺。

[0089] 苯二胺的示例包括但不限于1,2-苯二胺、1,4-苯二胺、 N,N' -二甲基-对苯二胺、 N,N' -二仲丁基-1,4-苯二胺、 N,N' -二-1,4-二甲基戊基-1,4-苯二胺、 N,N' -二乙酰基-1,4-苯二胺、 N -叔丁基- N' -苯基-1,4-苯二胺和 N,N' -二苯基-1,4-苯二胺。

[0090] 在一些方面,该组合物包含2,2',6,6'-四甲基哌啶基-1-氧基和烷基取代的1,4-苯二胺。

[0091] 在一些方面,该组合物基本上由第一抑制剂化合物和第二抑制剂化合物组成。在其他方面,该组合物由有机溶剂、第一抑制剂和第二抑制剂组成。

[0092] 在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约80重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约70重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约60重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约50重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约40重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约30重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约20重量%的浓度存在于组合物中。在一些方面,第一抑制剂化合物以约0.01重量%至约10重量%的浓度存在于组合物中。

[0093] 例如,在某些方面,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。

[0094] 在一些方面,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。在一些方面,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。在一些方面,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。

在一些方面,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。在一些方面,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。

[0095] 例如,在某些方面,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。

[0096] 在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约100:1至约1:100。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约90:1至约1:90。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约80:1至约1:80。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约70:1至约1:70。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约60:1至约1:60。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约50:1至约1:50。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约40:1至约1:40。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约30:1至约1:30。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约20:1至约1:20。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约10:1至约1:10。在一些方面,第一抑制剂化合物与第二抑制剂化合物的摩尔比为约1:1。

[0097] 在一些方面,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。在一些方面,该组合物还包含2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,该组合物还包含2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些方面,该组合物还包含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,该组合物还包含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些方面,该组合物还包含4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,该组合物还包含4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些方面,该组合物还包含4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,该组合物还包含4-乙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些方面,该组合物还包含4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,该组合物还包含4-丙酰氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-醇。在一些方面,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。

[0098] 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,在一些方面,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。在某些方面,该组合物还包含乙酸乙烯酯。在某些方面,该组合物还包含邻苯二甲酸二甲酯。在某些方面,该组合物还包含二甲基甲酰胺。在某些方面,该组合物还包含甲苯。在某些方面,该组合物还包含二甲苯。在某些方面,该组合物还包含高芳烃石脑油。在某些方面,该组合物还包含乙腈。

[0099] 在一些方面,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,在一些方面,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。在某些方面,该组合物还包含乙酸乙烯酯。在某些方面,该组合物还包含丙烯腈。在某些方面,该组合物还包含丙烯酸酯。在某些方面,该组合物还包含甲基丙烯酸酯。在某些方面,该组合物还包含1,3-丁二烯。在某些方面,该组合物还包含苯乙烯。在某些方面,该组合物还包含异戊二烯。在某些方面,该组合物还包含(甲基)丙烯酸。

[0100] 在一些方面,本文所公开的组合物不包含4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,本文所公开的组合物不包含4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基。在一些方面,不将4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基和4-氧代基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基添加到烯键式不饱和单体中。

[0101] 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。工艺流包括单体和胶束。

[0102] 在一些方面,单体是烯键式不饱和单体。在一些方面,单体是选自以下项的烯键式不饱和单体: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、二乙烯基苯、异戊二烯、环戊二烯、二聚环戊二烯、丙烯酸、(甲基)丙烯酸以及它们的组合。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丙烯酸的聚合。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。

[0103] 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。

[0104] 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”。

[0105] 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,单体溶液包括一种或多种选自以下项的有机溶剂:乙酸乙烯酯、邻苯二甲酸二甲酯、二甲基甲酰胺、甲苯、乙基甲苯、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-吡咯烷酮以及它们的组合。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、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。

[0106] 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。

[0107] 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。

[0108] 本公开的方法可用于抑制萃取工艺期间单体的过早聚合。在萃取工艺期间,使用溶剂来分离组分。萃取溶剂与烃层之间的极性差异导致乳液形成,从而增加乳液聚合的风险。

[0109] 萃取溶剂的示例包括但不限于二甲基甲酰胺(DMF)、糠醛、乙腈、N-甲基-2-吡咯烷酮等。

[0110] 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。

[0111] 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与非极性有机相之间的平衡分配系数。

[0112] 在一些方面,本文所公开的组合物用于烯烃的蒸馏纯化。例如,可以在进入蒸馏单元之前将组合物添加到工艺流中,或可以将组合物添加到蒸馏单元中的工艺流中。

[0113] 实施例

[0114] 实施例1:分配系数

[0115] 进行测试以将目前工业上使用的化学物质(HTEMPO和OTEMPO)与本公开的组合物进行比较。HTEMPO 1的酯是4-乙酰氧基-2,2',6,6'-四甲基哌啶基-1-氧基。HTEMPO 2的酯是4-丙酰基-2,2',6,6'-四甲基哌啶基-1-氧基。PDA是二-仲丁基-4,4'-苯二胺。

[0116] 表1显示了不同溶剂组合之间的几个测试的分配系数。

[0117] 表1

[0118]	聚合抑制剂 (PI)	DMF 与己烷之间的分配系数
	HTEMPO	95:5
	HTEMPO 1 的酯	82:18

[0119]	HTEMPO 2 的酯	77:23
	OTEMPO	97:3

[0120]	聚合抑制剂 (PI)	甲苯与水之间的分配系数
	HTEMPO	18:82
	HTEMPO 1 的酯	92:8
	HTEMPO 2 的酯	97:3

[0121] 实施例2:在95℃下在DMF中的异戊二烯聚合测试

[0122] 使商业异戊二烯通过氧化铝柱以去除稳定剂4-叔丁基儿茶酚。向100mL广口瓶中装入0.2g活性聚合抑制剂、40mL庚烷、40mL DMF和搅拌棒。将上述混合物在室温下搅拌30分钟并沉降10分钟。

[0123] DMF相测试:在100mL广口瓶中装入0.2mL先前沉降的两层混合物的底层、1mL偶氮二异丁腈(AIBN) (0.0004g/mL) 溶液、异戊二烯50g。添加DMF使溶液总重量为100g。将约10ml上述混合物添加到具有搅拌棒的12个压力管中并加热至95℃。30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。经过冷却的聚合物溶液立刻用甲苯稀释。通过浊度法测定液体中的可溶性聚合物。

[0124] 图1显示,与常规聚合抑制剂HTEMPO和OTEMPO相比,本公开的组合物显著减少异戊二烯聚合。另外,图1显示稳定的氮氧自由基和苯二胺的组合产生协同作用。

[0125] 在图1和图2中,"原型产品1"是约22重量% 4-乙酰氧基TEMPO,约5重量%至8重量%HTEMPO、HTEMPOH和4-乙酰氧基TEMPO的羟胺,以及约70%DMF,"原型产品2"是"原型产品1"加PDA,"商业产品"是含10%HTEMPO的水,并且"PDA'"如先前所定义。

[0126] 实施例3:在95℃下在庚烷中的异戊二烯聚合测试

[0127] 庚烷相:在100mL广口瓶中装入5.0mL先前沉降的两层混合物的顶层、1 mL AIBN (0.0004g/mL) 溶液、异戊二烯50g。添加己烷使溶液总重量为100g。将约13ml上述混合物添加到具有搅拌棒的12个压力管中并加热至95℃。30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。经过冷却的聚合物溶液立刻用甲苯稀释。通过浊度法测定液体中的可溶性聚合物。结果可见于图2中。用于产生图2中的趋势线的数据可见于表2中。

[0128] 表2:图2的庚烷相中的聚合生长数据(以聚异戊二烯w/w%计)

	时间	原型产品 1 (仅氮氧化物)	商业产品	原型产品 2 (PDA 加氮氧化物)	PDA
	0	0	0	0	0
[0129]	30	0.00%	0.01%	0.00%	0.10%
	60	0.00%	0.06%	0.00%	0.24%
	90	0.00%	0.17%	0.00%	0.45%
	120	0.00%	0.23%	0.00%	0.83%
	180	0.00%	0.44%	0.00%	1.05%
	240	0.00%	0.48%	0.00%	1.20%

[0130] 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物和方法。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式。本公开是对本发明的原理的例示,并且不旨在将本发明局限在所展示的特定实施方式中。另外,除非明确相反地陈述,否则术语"一个/种(a/an)"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,"抑制剂"旨在包括"至少一种抑制剂"或"一种或多种抑制剂"。

[0131] 按绝对术语或按近似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)。

[0132] 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。

[0133] 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。

[0134] 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。

[0135] 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。

[0136] 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。

[0137] 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。

[0138] 此外,本发明涵盖本文所述的一些或所有各个方面的任何和所有可能的组合。还应理解的是,对本文所描述的当前优选方面做出的各种改变和修改对于本领域的技术人员来说是显而易见的。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。

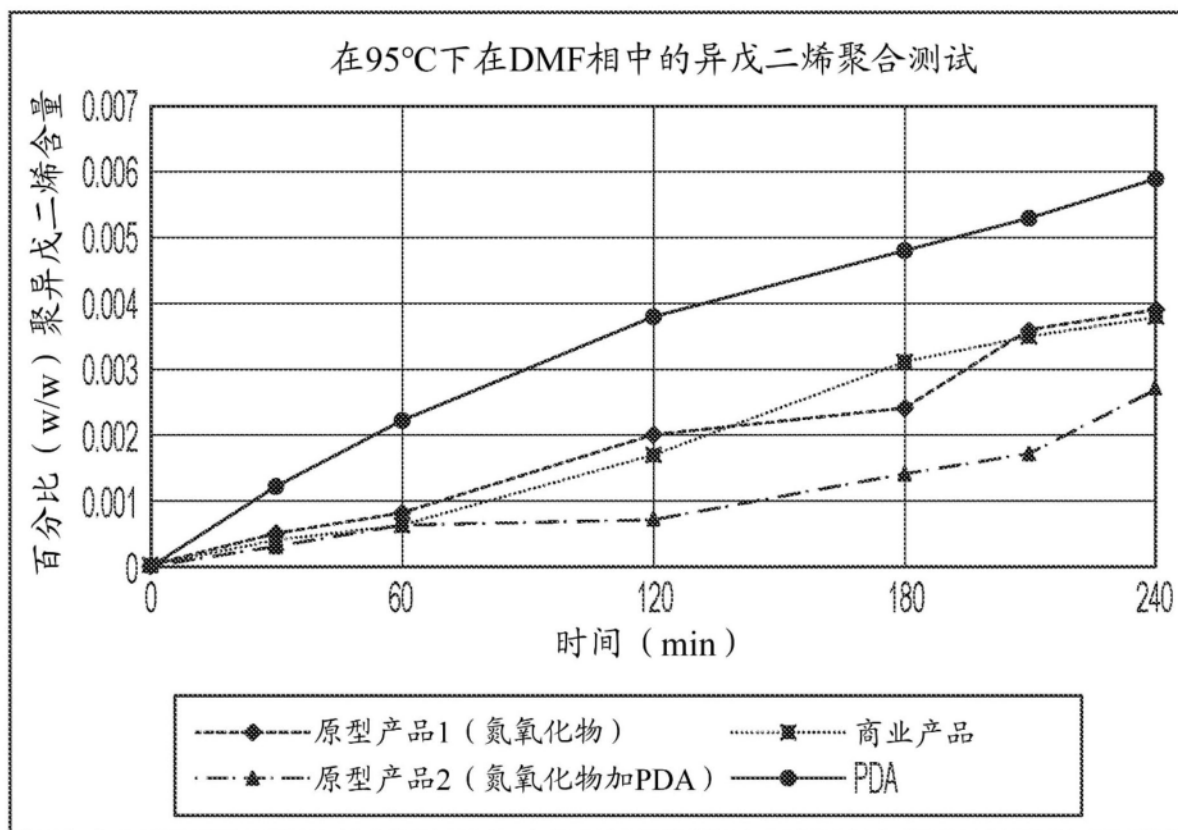


图1

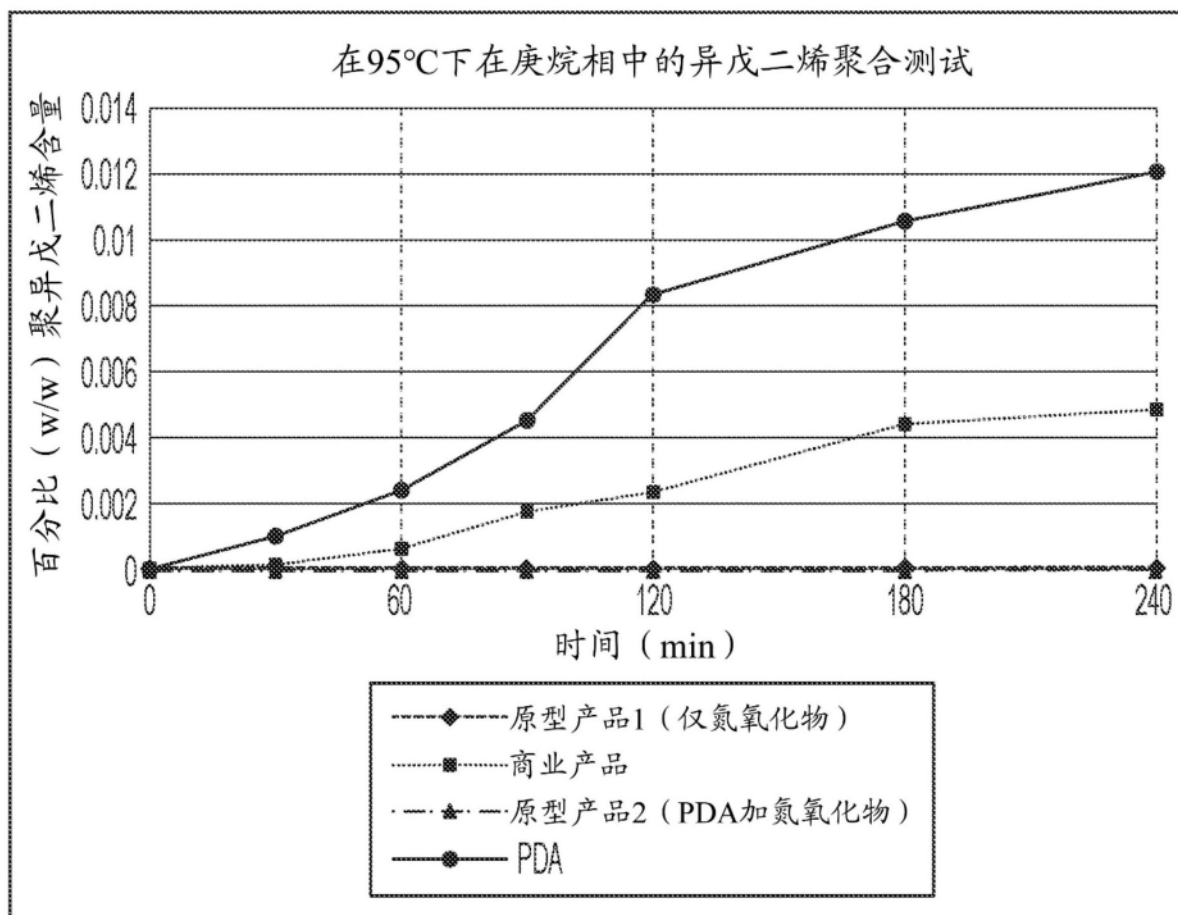


图2