



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102093156 B

(45) 授权公告日 2013.09.18

(21) 申请号 201010573982.5

审查员 张靖

(22) 申请日 2004.03.10

(30) 优先权数据

10/422,521 2003.04.24 US

(62) 分案原申请数据

200480018004.7 2004.03.10

(73) 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 约翰·林克 谢里夫·埃尔丁

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 封新琴

(51) Int. Cl.

C07C 7/20 (2006.01)

C09K 15/28 (2006.01)

C09K 15/20 (2006.01)

C09K 15/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 5609749 A, 1997.03.11,

权利要求书2页 说明书14页

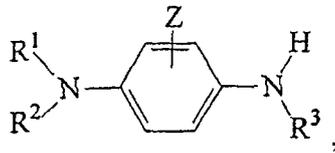
(54) 发明名称

用于稳定烯键式不饱和化合物和单体的水溶性苯二胺组合物和方法

(57) 摘要

提供用于抑制烯键式不饱和单体的聚合的组合物和方法。所述组合物包括水溶性苯二胺组合物。

1. 减少或抑制烃处理期间形成污垢和沉积物的方法,包括以下步骤:在会形成所述污垢和/或所述沉积物的位置或该位置的上游向烃物流提供有效量的浓度为 0.5 ~ 2000ppm 的由一种或多种水溶性化合物组成的聚合抑制剂组合物,所述水溶性化合物具有以下通式:



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、羟基 $-\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基和 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

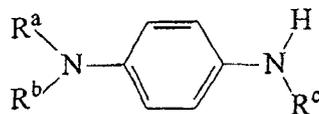
R^5 选自 H 和 C_1-C_{20} 烷基;

Z 为氢;以及

其中所述组合物是水溶性的。

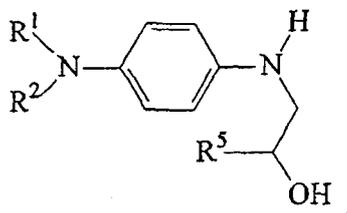
2. 权利要求 1 的方法,其进一步包括向烃物流中提供第二聚合抑制剂组合物,所述第二聚合抑制剂组合物包括苯二胺、羟基胺、硝基氧或受阻酚。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述第二聚合抑制剂组合物是具有以下通式的苯二胺:

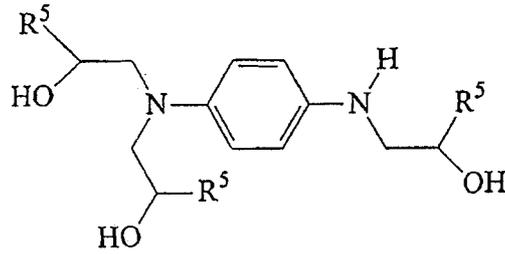
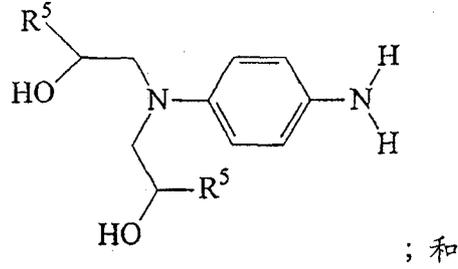
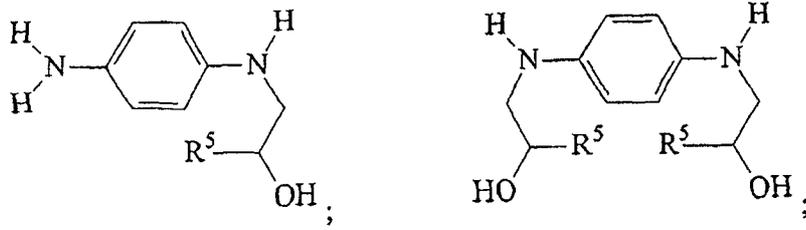


其中 R^a 、 R^b 和 R^c 独立地选自 H、 C_1-C_{18} 烷基、羟基 $-\text{C}_1-\text{C}_{20}$ 烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-\text{R}^7$ (R^8) 和 C_6-C_{12} 芳基,以及其中 R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、 C_1-C_{20} 烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、 C_6-C_{12} 芳基和杂环基。

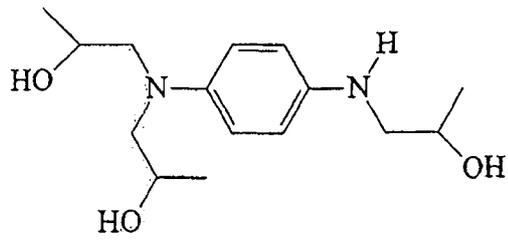
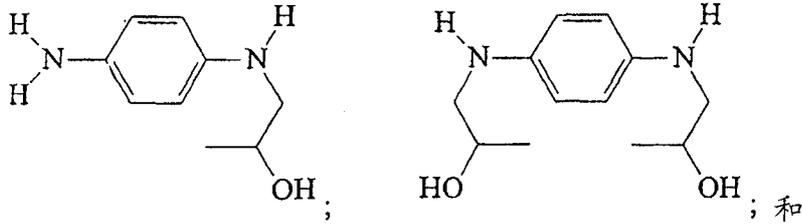
4. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合抑制剂组合物由具有以下通式的化合物和任选的苯二胺、羟基胺、硝基氧或受阻酚组成:



5. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合抑制剂组合物由以下化合物中的至少一种和任选的苯二胺、羟基胺、硝基氧或受阻酚组成:



6. 权利要求 1 的方法,其中所述聚合物抑制剂组合物由以下化合物中的至少一种和任选的苯二胺、羟基胺、硝基氧或受阻酚组成:



用于稳定烯键式不饱和化合物和单体的水溶性苯二胺组合 物和方法

[0001] 本申请是申请日为 2004 年 3 月 10 日、申请号为 200480018004.7(PCT/US2004/007227)、题目为“用于稳定烯键式不饱和化合物和单体的水溶性苯二胺组合物和方法”的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及用于抑制烯键式不饱和烃的聚合的水溶性苯二胺组合物和方法。

背景技术

[0003] 在精制方法中, 烃物流经常暴露在高温下, 这会导致所需单体早期聚合。早期聚合导致所需单体最终产物的量减少, 以及由于在加工装置中形成污垢和沉积物而导致的效率损失。

[0004] 为了减少或阻止聚合物的形成, 已经在可能发生聚合的位置(例如进行蒸馏的位置)或该位置的上游将稳定或抑制剂组合物引入烃物流中。

[0005] 苯二胺类(PDA)广泛用作抗氧化剂和聚合抑制剂。但是, 它们的用途限于烃物流, 其中 PDA 是可溶的。许多专利涉及多种 PDA、不同 PDA 的组合以及 PDA 与其他抑制剂的组合的用途, 用于稳定烃流体。

[0006] 在这些专利中, Eldin 的美国专利 No. 6, 200, 461 描述了通过添加氨基苯酚化合物与 PDA 或羟基胺的组合来抑制在处理 and 储存条件下烯键式不饱和烃的聚合的方法和组合物。还使用了其他组合。所述组合包括含有 PDA 与脞化合物和羟基胺的抑制剂组合, 如 Arhancet 的美国专利 5, 489, 718 所述。其他实例包括 PDA 和羟基胺的组合, 如 Arhancet 的美国专利 No. 5, 396, 004 所述, 以及 PDA 与羟基甲苯化合物的组合, 如 Arhancet 等的美国专利 No. 5, 416, 258 所述。

[0007] Roling 的美国专利 No. 4, 929, 778 中提供了具体 PDA 化合物的实例, 该专利描述了包括 PDA 化合物与受阻酚的组合物, 其中 PDA 化合物具有至少一个 N-H 键, 所述组合物用于抑制在高温处理、存储和运输期间苯乙烯的聚合。Abruscato 等的美国专利 No. 4, 774, 374 公开了通过氧和 N-芳基-N'-烷基对苯二胺的反应而形成的氧化物质。

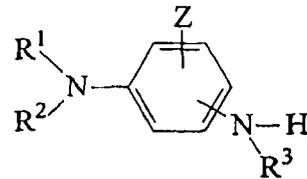
[0008] 尽管上述每份文献都提供了减少烯键式不饱和单体的早期聚合的组合物和方法, 但是所述组合物和方法通常限于当烃为可溶烃的情况下的烃处理和存储, 所述情况不包括存在水的情况。因此, 目前可以获得的 PDA 抑制剂不能充分地解决抑制在存在水相的情况下水溶性单体的早期聚合的问题。

[0009] 因此, 希望能够提供用于减少和/或防止烯键式不饱和单体聚合的水溶性组合物。理想地, 所述组合物应当包含用作抗氧化剂/自由基聚合抑制剂的水溶性苯二胺组合物。

发明内容

[0010] 本发明提供也能用作抗氧化剂 / 自由基聚合抑制剂的水溶性苯二胺组合物。所述化合物具有以下通式：

[0011]



[0012] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$ ， R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、烷基、

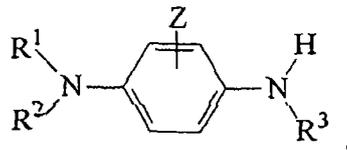
羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-\text{R}^7$ (R^8)、芳基，以及 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$ ；

[0013] R^5 选自 H、烷基、羟烷基、O、S、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-\text{R}^7$ (R^8) 和芳基；

[0014] Z 包含一个或多个选自以下的取代基：氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8)；以及

[0015] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环。理想地，该化合物符合以下通式：

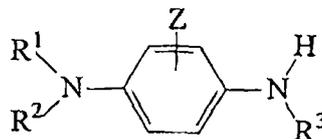
[0016]



[0017] 上述通式 (1) 的化合物可以加入包含烯键式不饱和单体的组合物中以产生抵抗聚合的组合物。可以在组合物的合成或处理或存储期间将本发明的水溶性苯二胺组合物加入单体组合物中。

[0018] 本发明的化合物包括具有以下通式的苯二胺化合物与具有以下通式的杂环化合物的反应产物：

[0019]



[0020] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 H；

[0021] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $\text{S}-\text{R}^6$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-\text{R}^7$ (R^8) 和芳基；

[0022] Z 包含一个或多个选自以下的取代基：氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8)；以及

[0023] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环；

[0024] 所述杂环化合物的通式为：

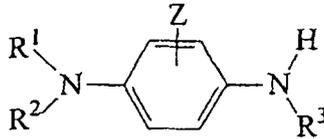
[0025]



[0026] 其中 R⁵ 选自 H、烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-N-(R⁷) (R⁸) 和芳基。

[0027] 本发明的另一方面提供制备水溶性苯二胺组合物的方法,包括以下步骤:使具有以下通式的苯二胺化合物与具有以下通式的杂环化合物反应:

[0028]



[0029] 其中 R¹、R² 和 R³ 中的至少之一是 H, 以及

[0030] R¹、R² 和 R³ 独立地选自烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-C(O)R⁶、-C(S)R⁶、-N-(R⁷) (R⁸)、和芳基;

[0031] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、-CN、-NO₂、-O-R⁶、-S-R⁶ 和 -N(R⁷) (R⁸); 以及

[0032] R⁶、R⁷ 和 R⁸ 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;

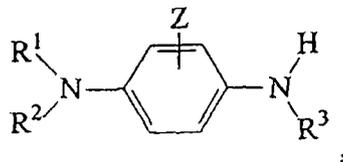
[0033]

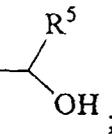


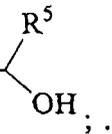
[0034] 其中 R⁵ 选自 H、烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-N-(R⁷) (R⁸) 和芳基。理想地,苯二胺化合物是 1,4- 苯二胺。

[0035] 本发明的另一方面提供减少或抑制烃处理期间形成污垢和沉积物的方法,包括以下步骤:在会形成所述污垢和 / 或所述沉积物的位置或该位置的上游向烃物流提供有效量的具有以下通式的一种或多种化合物:

[0036]



[0037] 其中 R¹、R² 和 R³ 中的至少之一是 $\text{—CH}_2\text{—}$  R¹、R² 和 R³ 独立地选自 H、C₁-C₁₈

烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-N-(R⁷) (R⁸)、芳基, 以及 $\text{—CH}_2\text{—}$  ; ;

[0038] R⁵ 选自 H、烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-N-(R⁷) (R⁸) 和芳基;

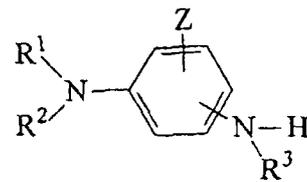
[0039] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、-CN、-NO₂、-O-R⁶、-S-R⁶ 和 -N(R⁷) (R⁸); 以及

[0040] R⁶、R⁷ 和 R⁸ 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;且其中所述组合物是水溶性的。

[0041] 本发明包括:

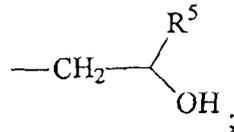
[0042] 1. 包含一种或多种具有以下通式的化合物的组合物：

[0043]



[0044] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是

[0045]



[0046] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、烷基、羟烷基、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-C(O)R^6$ 、 $-C(S)R^6$ 、 $-N-(R^7)$

(R^8)、芳基，以及 $-CH_2-CH(OH)-R^5$ ；

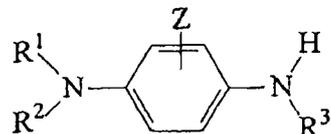
[0047] R^5 选自 H、烷基、羟烷基、O、S、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-N-(R^7)$ (R^8) 和芳基；

[0048] Z 包含一个或多个选自以下的取代基：氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 和 $-N(R^7)$ (R^8)；以及

[0049] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环。

[0050] 2. 项 1 的组合物，其中至少一种所述化合物符合以下通式：

[0051]



[0052] 3. 项 1 的组合物，其中所述组合物是水溶性的。

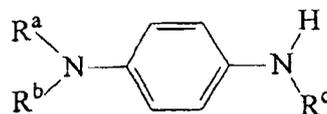
[0053] 4. 项 1 的组合物，其进一步包含溶剂。

[0054] 5. 项 1 的组合物，其进一步包含选自水和有机溶剂的溶剂。

[0055] 6. 项 1 的组合物，其进一步包含第二聚合抑制剂组合物。

[0056] 7. 项 6 的组合物，其中所述第二聚合抑制剂组合物是具有以下通式的苯二胺：

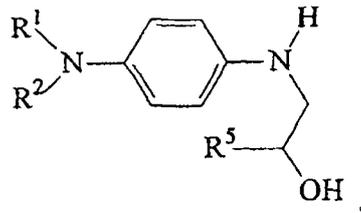
[0057]



[0058] 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 独立地选自 H、 C_1-C_{18} 烷基、羟烷基、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-N-(R^7)$ (R^8) 和芳基。

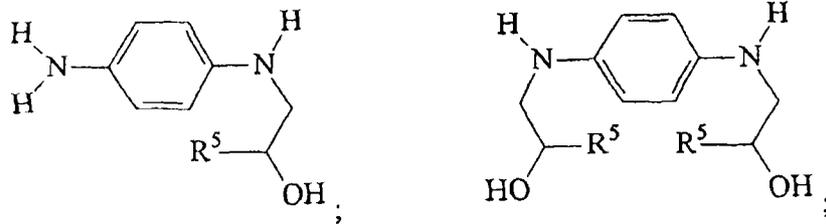
[0059] 8. 项 1 的组合物，其中所述组合物包含具有以下通式的化合物：

[0060]

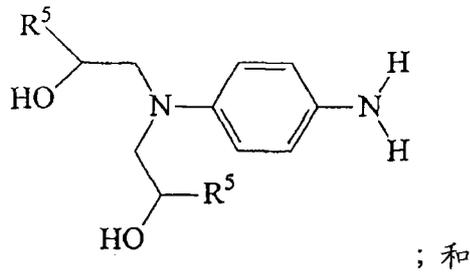


[0061] 9. 项 1 的组合物, 其中所述组合物包含以下化合物中的至少一种:

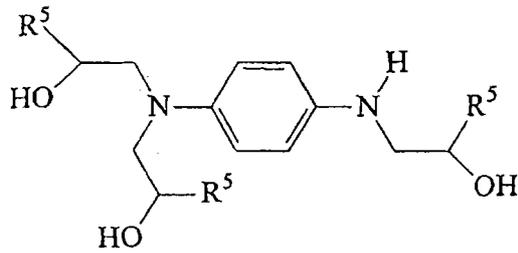
[0062]



[0063]

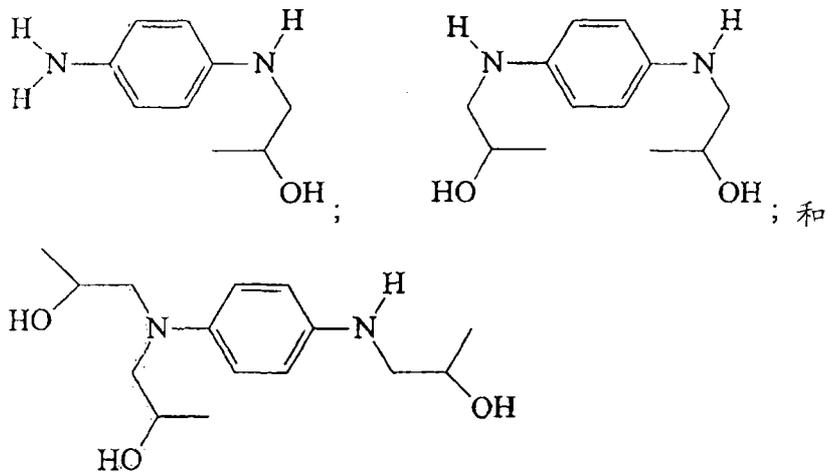


; 和



[0064] 10. 项 1 的组合物, 其中所述组合物包含以下化合物中的至少一种:

[0065]

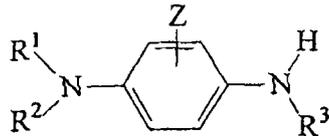


[0066] 11. 抑制聚合的组合物, 包含:

[0067] (a) 烯键式不饱和单体, 以及

[0068] (b) 一种或多种具有以下通式的水溶性化合物:

[0069]



[0070] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

[0071] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、 C_1-C_{18} 烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8)、芳基, 以

及 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

[0072] R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基;

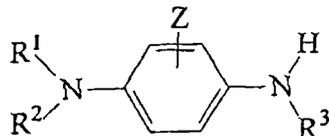
[0073] Z 包含一个或多个选自以下的取代基: 氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8); 以及

[0074] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环; 且其中所述组合物是水溶性的。

[0075] 12. 项 11 的组合物, 其进一步包含溶剂。

[0076] 13. 制备水溶性苯二胺组合物的方法, 包括反应具有以下通式的苯二胺化合物和具有以下通式的杂环化合物的步骤:

[0077]



[0078] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 H; 以及

[0079] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基;

[0080] Z 包含一个或多个选自以下的取代基: 氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8); 以及

[0081] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;

[0082] 所述杂环化合物的通式为:

[0083]



[0084] 其中 R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基。

[0085] 14. 制备水溶性苯二胺组合物的方法, 包括反应 1,4- 苯二胺和具有以下通式的杂环化合物的步骤:

[0086]



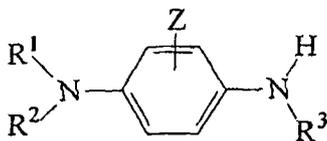
[0087] 其中 R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基。

[0088] 15. 项 14 的方法,其中所述杂环化合物包含选自环氧丙烷和环氧丁烷的物质。

[0089] 16. 项 14 的方法,其中所述水溶性苯二胺保留至少一个未取代的“-NH”基团。

[0090] 17. 减少或抑制烃处理期间形成污垢和沉积物的方法,包括以下步骤:在会形成所述污垢和/或所述沉积物的位置或该位置的上游向烃物流提供有效量的具有以下通式的一种或多种水溶性化合物:

[0091]



[0092] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

[0093] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自 H、 C_1-C_{18} 烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8)、芳基,以

及 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})-$;

[0094] R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基;

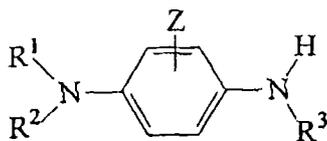
[0095] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8);以及

[0096] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;且其中所述组合物是水溶性的。

[0097] 18. 项 17 的方法,其进一步包括在所述提供之前混合所述水溶性化合物和溶剂的步骤。

[0098] 19. 具有以下通式的苯二胺化合物和具有以下通式的杂环化合物的反应产物:

[0099]



[0100] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 H;

[0101] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}^6$ 、 $-\text{C}(\text{S})\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基;

[0102] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 和 $-\text{N}(\text{R}^7)$ (R^8);以及

[0103] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;

[0104] 所述杂环化合物的通式为:

[0105]



[0106] 其中 R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-\text{O}-\text{R}^6$ 、 $-\text{S}-\text{R}^6$ 、 $-\text{N}-(\text{R}^7)$ (R^8) 和芳基。

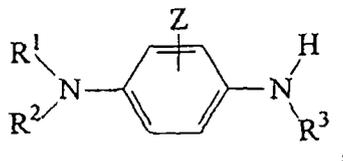
[0107] 20. 项 19 的反应产物,其中所述苯二胺化合物是 1,4-苯二胺。

[0108] 21. 项 19 的产物,其中所述产物保留至少一个未取代的“-NH”基团。

具体实施方案

[0109] 本发明包括具有以下通式的化合物:

[0110]



[0111] 其中 NHR³ 基团可以处于邻、对和间位中的任何位置,

[0112] R¹、R² 和 R³ 中的至少之一是 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})$;

[0113] R¹、R² 和 R³ 独立地选自 H、烷基、羟烷基、-O-R⁶、-S-R⁶、-C(O)R⁶、-C(S)R⁶、-N-(R⁷)

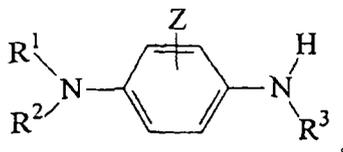
(R⁸)、芳基,以及 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}^5)(\text{OH})$;

[0114] R⁵ 选自 H、烷基、羟烷基、O、S、-O-R⁶、-S-R⁶、-N-(R⁷) (R⁸) 和芳基;

[0115] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、-CN、-NO₂、-O-R⁶、-S-R⁶ 和 -N(R⁷) (R⁸);以及

[0116] R⁶、R⁷ 和 R⁸ 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环。理想地,第二个氨基处于对位,符合以下通式:

[0117]



[0118] 术语“烷基”欲包括取代或未取代的、具有饱和直链或支链的烃基,理想地在主链上具有 1-20 个碳原子。未取代基团的实例包括甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、叔丁基、异丁基、戊基、己基、异己基、庚基、4,4-二甲基戊基、辛基、2,2,4-三甲基戊基、壬基、癸基、十一基、十二基等。取代基可以包括卤素、羟基或芳基。

[0119] 术语“羟烷基”欲包括如上所述具有至少一个羟基取代基的烷基。

[0120] 术语“链烯基”欲包括链上包含至少一个碳碳双键的、取代或未取代的、具有饱和直链或支链的烃基,理想地在正碳链上包含 2-10 个碳原子。这些未取代的链烯基的实例包括乙烯基、丙烯基、异丁烯基、丁烯基、戊烯基、己烯基、庚烯基、辛烯基、壬烯基、癸烯基等。取代基可以包括上述那些。

[0121] 术语“炔基”欲包括链上包含至少一个碳碳叁键的、取代或未取代的、具有饱和直链或支链的烃基,优选地在正碳链上具有 2-10 个碳原子。这些未取代基团的实例包括乙炔基、丙炔基、丁炔基、戊炔基、己炔基、庚炔基、辛炔基、壬炔基、癸炔基等。取代基可以包括上述那些。

[0122] 术语“环烷基”欲包括取代或未取代的饱和环状烃环体系,优选含有 1-3 个环,且每个环含有 3-7 个碳原子。未取代的所述基团的实例包括环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基、环辛基、环癸基、环十二基和金刚烷基。取代基的实例包括一个或多个上述烷基或者一个或多个上述作为烷基取代基的基团。

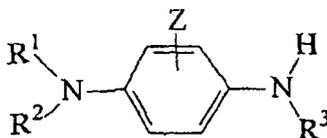
[0123] 术语“环链烯基”欲包括如上述针对环烷基所述,取代或未取代的烃环体系,其进一步含有至少一个形成部分不饱和环的碳碳双键。这些基团还可以包括上述取代基。

[0124] 术语“杂环”欲包括取代或未取代的、完全饱和或不饱和的、在至少一个环上具有至少一个杂原子(例如 N、O 和 S)的芳族或非芳族环状基团,理想地,在每个环上具有 3-6 个碳原子的单环或双环基团。杂环基团可以通过环体系的任何碳或杂原子键合。杂环基团的实例包括,但不限于,噻吩基、呋喃基、吡咯基、吡啶基、咪唑基、吡咯烷基、哌啶基、氮杂基(azepinyl)、吲哚基、异氮(杂)茛基、喹啉基、异喹啉基、苯并噻唑基、苯并噁唑基、苯并咪唑基、苯并噁二唑基和苯并呋喃基(benzofuranylyl)。这些基团还可以包括上述取代基。

[0125] 术语“芳基”欲包括取代或未取代的单环、双环或三环芳族基团,理想地包括一个或两个仅含有碳环原子和 6-12 个环碳的环。术语“芳基”还指与单环环烷基或单环杂环稠合的芳基,其中连接点在芳族部分上。芳基的实例包括苯基、联苯基和萘基。与环烷基稠合的芳基环包括茛满基、茛基和四氢萘基。与杂环基团稠合的芳基的实例包括 2,3-二氢苯并呋喃基、苯并吡喃基、1,4-苯并二噁烷基等。取代基可以包括上述基团以及硝基。

[0126] 本发明的水溶性苯二胺化合物可以通过具有以下通式的苯二胺化合物和具有以下通式的杂环化合物反应而形成:

[0127]



[0128] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中的至少之一是 H;

[0129] R^1 、 R^2 和 R^3 独立地选自烷基、羟烷基、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $C(O)R^6$ 、 $-C(S)R^6$ 、 $-N-(R^7)(R^8)$ 和芳基;

[0130] Z 包含一个或多个选自以下的取代基:氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基、杂环、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 和 $-N(R^7)(R^8)$;以及

[0131] R^6 、 R^7 和 R^8 独立地选自氢、烷基、链烯基、炔基、环烷基、环烯基、芳基和杂环;

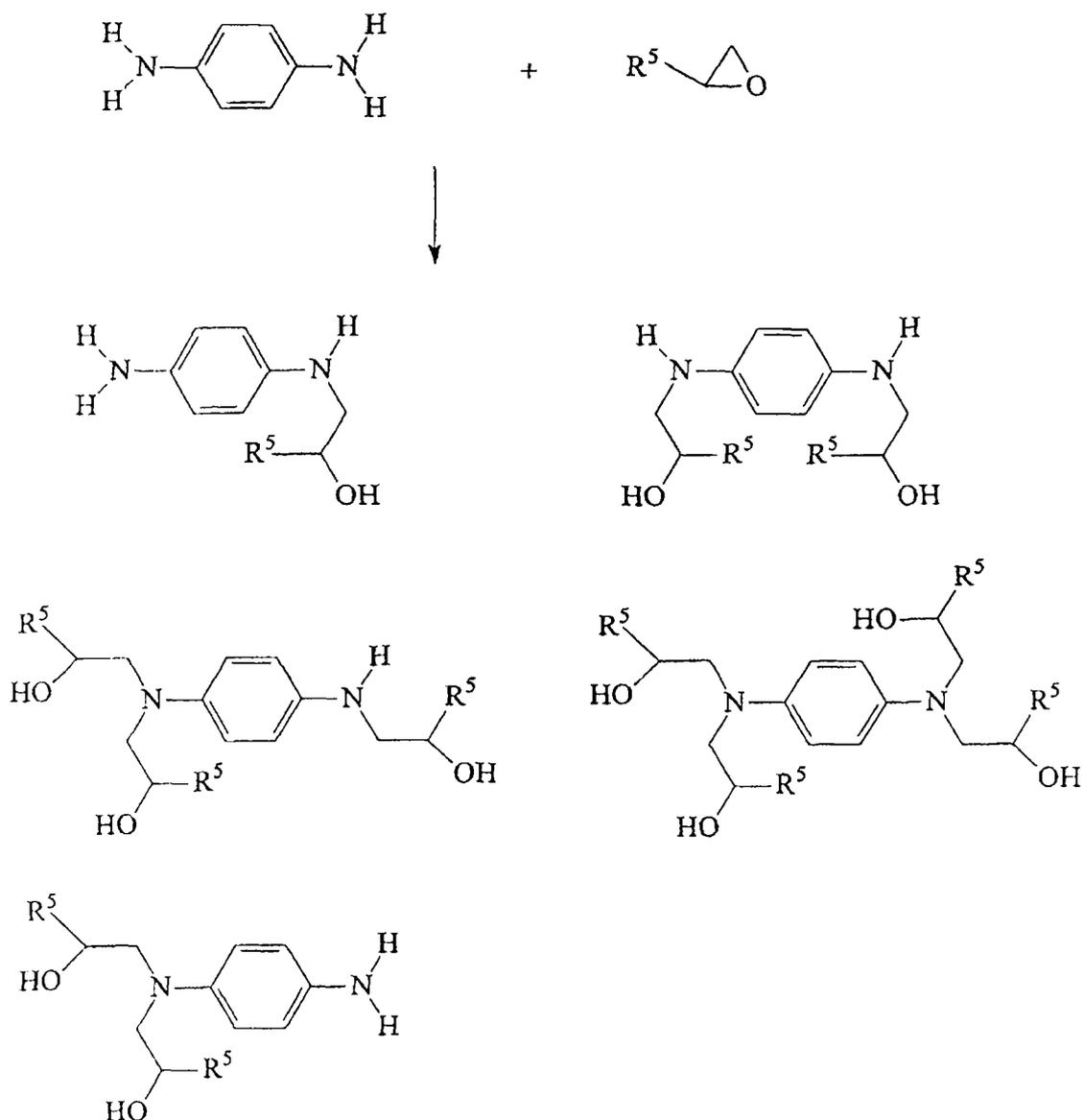
[0132]



[0133] 其中 R^5 选自 H、烷基、羟烷基、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-N-(R^7)(R^8)$ 和芳基。理想地,杂环化合物是环氧丙烷或环氧丁烷。

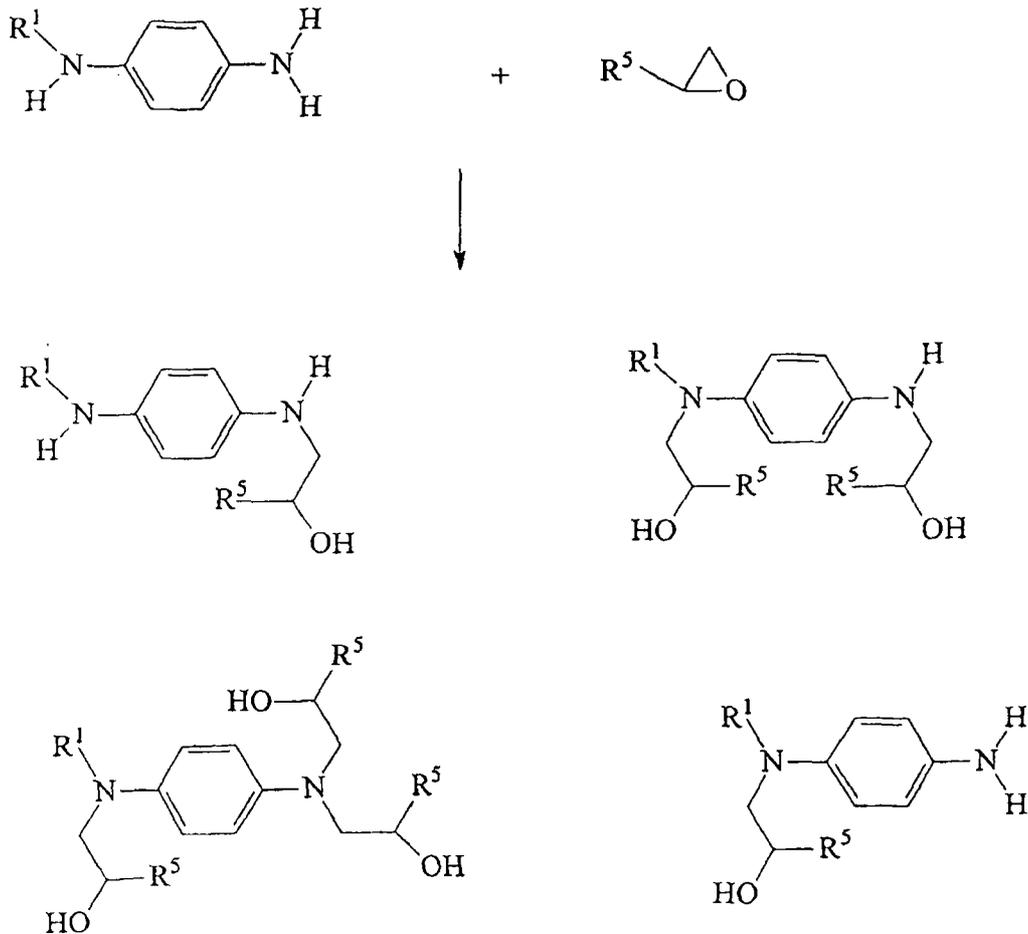
[0134] 该反应生成反应产物的混合物,其可以通过本领域已知的各种方式(包括色谱法)来分离。例如,1,4-苯二胺与取代的杂环化合物的反应可以以下面的反应方案生成五种不同的产物的混合物:

[0135]



[0136] 相似地,当苯二胺起始原料包括非氢取代物时,与取代的杂环化合物的反应产物如下面的反应方案所示:

[0137]



[0138] 1,4-苯二胺与环氧丙烷的反应还产生包括N,N'-二羟丙基苯二胺、N,N-二羟丙基苯二胺、N-羟丙基苯二胺、N,N,N'-三羟丙基苯二胺和N,N,N',N'-四羟丙基苯二胺的产物混合物。

[0139] 本发明的苯二胺化合物可以用作抗氧化剂/自由基聚合抑制剂。换言之，它们可以用于通过抑制聚合来稳定包括烯键式不饱和单体的烃组合物。在处理 and 存储条件下它们可以用作抑制剂，所述条件包括对单体进行升温例如高达约125℃的情况。

[0140] 水溶性苯二胺组合物可以与多种烯键式不饱和单体一起使用。所述单体包括但不限于乙烯基芳族化合物，例如苯乙烯、取代苯乙烯、二乙烯基苯、乙烯基甲苯、乙烯基萘，以及其他烯键式不饱和单体，例如丙烯酸、丙烯酸烷基酯、丙烯腈、丁二烯、二环戊二烯、氰基丙烯酸酯、异戊二烯和丙烯。

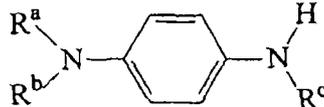
[0141] 对于本发明的方法，为有效抑制聚合，可用的水溶性苯二胺组合物将保留至少一个“-NH”基团。在本发明方法中用作聚合抑制剂的具有至少一个“-NH”基团的水溶性苯二胺组合物的有效量是足以抑制聚合的量且根据合成、处理和/或储存单体的条件而变化。存在多个影响所需抑制剂的量的因素。需要增大抑制剂的量的因素是单体浓度增加和升温。

[0142] 通常，本发明的水溶性苯二胺组合物的有效浓度为约0.5ppm-约2000ppm，更理想为约1ppm-约50ppm。所述组合物可以用在可能发生早期聚合的许多烃处理步骤中，包括烃裂解工艺、预热、蒸馏、氢化、萃取等。可以将水溶性苯二胺组合物添加在这些工艺位置的上游。

[0143] 可以将水溶性苯二胺组合物加入水物流、烃物流中,或单独加入单体组合物中,或者在首先与溶剂预混合之后再将其加入。当需要水溶性苯二胺组合物的预混合物时,可以首先将其与溶剂混合,所述溶剂例如是水或有机溶剂,有机溶剂包括但不限于甲醇、乙醇、丙酮、吡啶、硝基苯、正十六烷、正己烷、二氯甲烷、二甲基亚砷、氯仿、四氯化碳、苯、乙二醇、酯和醚。

[0144] 本领域已知的其他抑制剂或防污垢剂可以与本发明的水溶性苯二胺化合物组合。所述抑制剂或防污垢剂可以包括其他苯二胺、羟基胺、硝基氧 (nitroxides) 和受阻酚。当需要含有额外的苯二胺组合物的组合物时,所述额外的苯二胺可以符合以下通式:

[0145]



[0146] 其中 R^a 、 R^b 和 R^c 独立地选自 H、 C_1 - C_{18} 烷基、羟烷基、 $-O-R^6$ 、 $-S-R^6$ 、 $-N-(R^7)$ (R^8) 和芳基。

[0147] 与常规的苯二胺抑制剂相比,本发明的水溶性苯二胺组合物具有更为广泛的用途。例如,在处理丙烯腈期间,在水区段,丙烯腈与水接触且然后形成污垢和沉积物。在此情况下,非水溶性苯二胺组合物不能有效地用作抑制剂。

[0148] PDA 例如 $N-(1,4-二甲基戊基)-N'$ -苯基对苯二胺和 $N-(1,3-二甲基丁基)-N'$ -苯基对苯二胺不能与水混溶。当将它们加入水中时,它们分离,形成两个不同的层,一个是 PDA 层,一个是水层。但是,本发明的 PDA 能够完全与水混溶。当将它们加入水中时,本发明的 PDA 不形成单独的层,即,水相和烃相的分隔物 (partition),在那里其提供对乙烯基单体的自由基聚合的抑制。

[0149] 通过下面的实施例更充分地显示本发明的特征和优点,所述实施例是 为示例目的提供的,不应将其理解为以任何方式限制本发明。

[0150] 实施例

[0151] 选择丙烯腈代表反应性乙烯基单体。试验存在于丙烯腈中的本发明的水溶性苯二胺 (PDA)。还使用常规聚合抑制剂进行对比试验。对比抑制剂组合物如表 1 所示,而接受试验的本发明的抑制剂组合物如表 2 所示。抑制剂名称后面的括号表示组合物中的两种或多种抑制剂的重量比。

[0152] 表 1- 对比抑制剂组合物

[0153]

组成	抑制剂
A	空白
B	氢醌
C	$N-(1,3-二甲基丁基)-N'$ -苯基对苯二胺
D	苯醌二酰亚胺
E	苯醌二酰亚胺 / 氢醌 (1 : 1)
F	氢醌 / $N-(1,3-二甲基丁基)-N'$ -苯基对苯二胺 (1 : 1)
G	氢醌 / $N-(1,4-二甲基戊基)-N'$ -苯基对苯二胺 (1 : 1)
H	$N-(1,4-二甲基戊基)-N'$ -苯基对苯二胺

[0154] 表 2- 本发明的抑制剂组合物

[0155]

组成	抑制剂
I	N, N, N', N' - 四羟丙基苯二胺
J	N-羟丙基苯二胺和 N, N' - 二羟丙基苯二胺 (反应混合物)
K	N-羟丙基苯二胺和 N, N' - 二羟丙基苯二胺 (反应混合物)/ 氢醌 (1 : 1)
L	N-羟丙基苯二胺和 N, N' - 二羟丙基苯二胺 (反应混合物)/ 苯醌二酰亚胺 (1 : 1)

[0156] 对于每个试验,在惰性气氛中加热玻璃管中的丙烯腈。将单个抑制剂组合物(A-L)加入每个管中。在第一个试验中,向含有丙烯腈的管中加入 2ppm 的各种抑制剂且在 110°C 加热。

[0157] 对于第二个试验,在每个管中还加入 35ppm 偶氮二异丁腈(AIBN)(自由基聚合引发剂),以模拟自由基浓度相对高的条件。第二个试验在 66°C 下进行。

[0158] 对于每个试验,通过诱导聚合反应(即当反应混合物变混浊且白色聚丙烯腈开始沉积时,形成可见的聚合物)的时间长度判断抑制剂的性能。两个试验的结果如下表 3 所示。

[0159] 表 3- 丙烯腈研究结果

[0160]

组成	聚合的诱导时间	
	试验 1(小时)	试验 2(具有聚合引发剂)(分钟)
A	1	15
B	2.2	132
C	106	n/a
D	508	n/a
E	528	160
F	n/a	183
G	n/a	195
H	n/a	230
I	4	49
J	106	290
K	168	n/a
L	278	n/a

[0161] 从表 3 可以看出,本发明的组合物 J、K 和 L 具有比含有已知的聚合抑制剂氢醌、N-(1,4-二甲基戊基)-N' - 苯基对苯二胺、N-(1,3-二甲基丁基)-N- 苯基对苯二胺的对比组合物更好的效果。而且,本发明的组合物 J 具有水溶性的优点,其增加多种可能的用途。

[0162] 尽管已经描述了目前认为是本发明的优选实施方案的内容,但是本领域的普通技术人员应当认识到,在不背离本发明的精神的情况下可以对本发明做出变化和改进,并试图包括落在本发明范围内的所有变化和改进。