



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0004676
(43) 공개일자 2022년01월11일

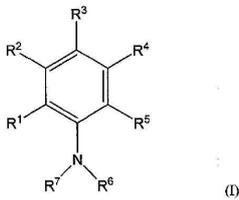
<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07C 215/76 (2006.01) C08F 12/08 (2006.01) C09K 15/20 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 C07C 215/76 (2013.01) C08F 12/08 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-7037284 (22) 출원일자(국제) 2020년04월28일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2021년11월15일 (86) 국제출원번호 PCT/US2020/030250 (87) 국제공개번호 WO 2020/223224 국제공개일자 2020년11월05일 (30) 우선권주장 62/840,109 2019년04월29일 미국(US)</p>	<p>(71) 출원인 에코랍 유에스에이 인코퍼레이티드 미국 미네소타 세인트 폴 에코랍 플레이스 1 (우: 55102)</p> <p>(72) 발명자 마세레, 조나단 미국 77407 텍사스 리치몬드 존스톤 파이슬리 코 트 11527 다완, 아시시 미국 60502 일리노이 오로라 래드클리프 레인 1456</p> <p>(74) 대리인 특허법인 남앤남</p>
--	--

전체 청구항 수 : 총 30 항

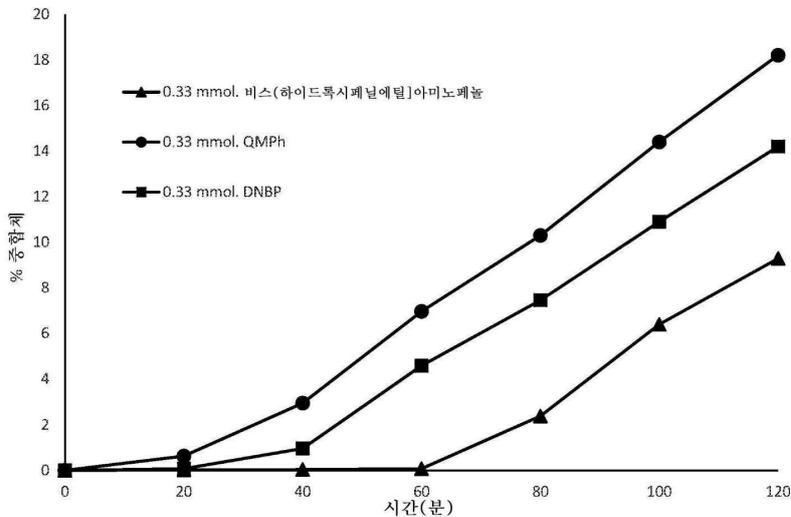
(54) 발명의 명칭 산소화 아미노페놀 화합물 및 단량체 중합 방지 방법

(57) 요약

단량체(예를 들어, 스티렌) 조성물의 중합을 억제하기 위해 사용될 수 있는 아미노페놀계 화합물과 같은 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물을 포함하는 화합물, 조성물 및 방법이 기재된다. 화합물은, 질소가 탄소-함유 기에 부착되는 3차 아민기, 및 하나 이상의 탄소 원자에 의해 질소로부터 분리된 적어도 하나의 산소 원자를 포함한다. 중합방지제는 단량체-함유 조성물에서 우수한 중합방지 활성을 제공할 수 있다.



대표도



(52) CPC특허분류
C09K 15/20 (2013.01)

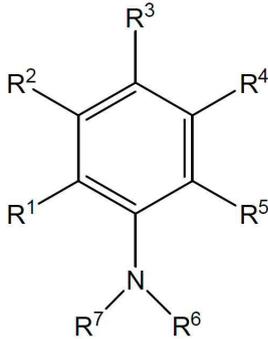
명세서

청구범위

청구항 1

단량체 함유 조성물에서 단량체의 중합을 억제하는 방법으로서,

중합성 단량체를 포함하거나 중합성 단량체를 형성할 수 있는 조성물에 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 (antipolymerant)를 첨가하는 단계를 포함하며, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하기 화학식 I의 화합물이며:



(I)

상기 식에서 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 적어도 하나는 -OR⁸이고

여기서 R⁸은 -H, 및 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 알킬-아릴 및 아릴-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며;

R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 탄소-함유 기이고, R⁶ 및 R⁷ 중 적어도 하나는 하나 이상의 탄소 원자에 의해 N 원자로부터 분리된 하나 이상의 산소 원자(들)를 포함하며;

-OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 임의의 하나 이상은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 -OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵의 임의의 2개의 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 산소 원자(들)는 하이드록실기, 에테르기, 또는 둘 다의 형태로 존재하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 하나 이상의 산소 원자(들)는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 N 원자로부터 분리되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, R⁶ 및 R⁷ 중 하나 또는 둘 모두는 화학식 -R⁹OR¹⁰이고, 여기서 R⁹는 선택적으로 치환된 하이드로카르빌렌기이고, R¹⁰은 선택적으로 치환된 하이드로카르빌기인, 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, R⁹는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, sec-부틸렌,

tert-부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, R¹⁰은 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 아릴, 알킬-아릴 및 아릴-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, R¹⁰은

메틸,

에틸,

프로필, 이소프로필,

부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸,

펜틸, 사이클로펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸,

헥실, 사이클로헥실, 1-, 2- 및 3-메틸부틸, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-디메틸프로필, 1-에틸-프로필, 1-, 2-, 3- 또는 4-메틸펜틸, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3- 또는 3,3-디메틸부틸, 1- 또는 2-에틸부틸, 1-에틸-1-메틸프로필, 및 1,1,2- 또는 1,2,2-트리메틸프로필, 메틸사이클로펜틸;

헵틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 3-에틸펜틸, 2,2,3-트리메틸부틸, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, 2,4-디메틸펜틸, 3,3-디메틸펜틸, 3,4-디메틸펜틸, 4,4-디메틸펜틸, 사이클로헵틸, 1-메틸사이클로헥실, 및 2-메틸사이클로헥실;

옥틸, 2-메틸헵틸 3-메틸헵틸, 4-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 3-에틸헥실, 4-에틸헥실, 5-에틸헥실, 2,2-디메틸헥실, 2,3-디메틸헥실, 2,4-디메틸헥실, 2,5-디메틸헥실, 3,3-디메틸헥실, 3,4-디메틸헥실, 3-에틸-2-메틸펜틸, 3-에틸-3-메틸펜틸, 2,2,3-트리메틸펜틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 2,3,3-트리메틸펜틸, 2,3,4-트리메틸펜틸, 및 2,2,3,3-테트라메틸부틸로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 8

제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, R⁹ 및 R¹⁰ 중 하나 또는 둘 모두는 1 내지 12, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 3 범위의 탄소 원자의 양을 갖는, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하기로 이루어진 군 으로부터 선택되는 화합물인, 방법:

4-비스[(메톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-메톡시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-메톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-메톡시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-메톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-메톡시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(메톡시페닐)아미노]페놀;

4-비스[(에톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-에톡시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-에톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-에톡시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-에톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-에톡시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(에톡시페닐)아미노]페놀;

4-비스[(프로폭시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-프로폭시에틸)아미노]페놀,

4-비스[(3-프로폭시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-프로폭시부틸)아미노]페놀,

4-비스[(5-프로폭시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-프로폭시헥실)아미노]페놀,

4-비스[(프로폭시페닐)아미노]페놀;

4-비스[(부톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-부톡시에틸)아미노]페놀,

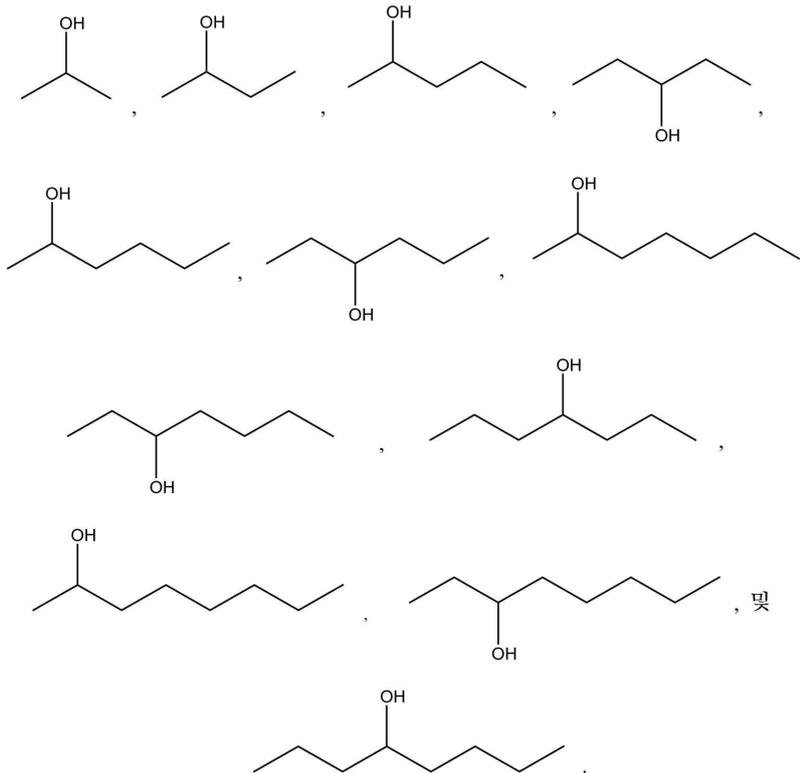
4-비스[(3-부톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-부톡시부틸)아미노]페놀,
 4-비스[(5-부톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-부톡시헥실)아미노]페놀, 및
 4-비스[(부톡시페닐)아미노]페놀.

청구항 10

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, R⁹는 하이드록실화된 하이드로카르빌렌기인, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, R⁹는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법:



청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인, 방법:

4-비스[(2-메톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-메톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-메톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀,

4-비스[(5-메톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-메톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(메톡시하이드록시페닐)아미노]페놀;

4-비스[(2-에톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-에톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-에톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-에톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-에톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(에톡시하이드록시페닐)아미노]페놀;

4-비스[(2-프로폭시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-프로폭시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-프로폭시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀,

4-비스[(5-프로폭시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-프로폭시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(프로폭시하이드록시페닐)아미노]페놀,

4-비스[(2-부톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-부톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스

[(4-부톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-부톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-부톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 및 4-비스[(부톡시하이드록시페닐)아미노]페놀.

청구항 13

제1항에 있어서, R⁶ 및 R⁷ 중 하나 또는 둘 모두는 하이드록실화된 하이드로카르빌기인, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 하이드록실화된 하이드로카르빌기(들)는 1 내지 18, 1 내지 12, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 3 범위의 탄소 원자의 양을 갖는, 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서, 상기 하이드록실화된 하이드로카르빌기(들)는 선형, 분지형 및 환형 알칸올, 하이드록실화된 아릴, 하이드록실화된 알킬-아릴, 및 하이드록실화된 아릴-알킬로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제13항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 하이드록실화된 하이드로카르빌기는 화학식 $-(CR^{24}R^{25})_q(CHOH)(CH_2)_zR^{11}$ 이고, 여기서 R²⁴ 및 R²⁵는 H, R¹⁰, 및 OR¹⁰으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 q 및 z는 독립적으로 (-): 공유 결합, 또는 1 내지 12 범위의 정수, 바람직하게는 (-) 또는 1 내지 6 또는 1 내지 3 범위의 정수이며, R¹¹은 R⁹로 이루어진 군으로부터 선택되며,



R¹²는 H 및 R¹⁰으로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고, q는 1 내지 5 범위의 정수인, 방법.

청구항 17

제13항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물인, 방법:

4-비스[(하이드록시메틸)아미노]페놀

4-비스[(1-하이드록시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시에틸)아미노]페놀

4-비스[(1-하이드록시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시프로필)아미노]페놀,

4-비스[(1-하이드록시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시부틸)아미노]페놀,

4-비스[(3-하이드록시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시부틸)아미노]페놀,

4-비스[(1-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시펜틸)아미노]페놀,

4-비스[(1-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시헥실)아미노]페놀,

4-비스[(3-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(6-하이드록시헥실)아미노]페놀,

4-비스[(1-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시헥실)아미노]페놀,

4-비스[(3-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(6-하이드록시헥실)아미노]페놀,

4-비스[(2-하이드록시-2-페닐에틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시-3-페닐프로필)아미노]페놀, 4-비스[(3-하

이드록시-3-페닐프로필)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시-4-페닐부틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시-4-페닐부틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시-4-페닐부틸)아미노] 페놀.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 10 내지 50000 ppm 범위의 양으로 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 50 내지 5000 ppm 범위의 양으로 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 100 내지 300 ppm 범위의 양으로 조성물에 존재하는, 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합성 단량체는 비닐 또는 에틸렌계 불포화기를 포함하는, 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 중합성 단량체는 아크릴산, 아크릴로니트릴, 알킬화 스티렌, 부타디엔, 클로로프로렌, 디비닐벤젠, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프렌, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, α -메틸스티렌, 메타크릴로니트릴, 스티렌, 스티렌 설포산, 비닐톨루엔, 비닐피리딘, 디비닐벤젠, 및 일차 올레핀 예컨대 에틸렌, 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 비닐아세틸렌, 프로필렌, 부텐, 부틴, 부타디엔, 뿐만 아니라 불포화 환형 지방족 화합물, 예컨대 사이클로펜타디엔, 디사이클로펜타디엔 및 인텐으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 23

제1항 내지 제21항 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 스티렌 또는 에틸벤젠을 포함하는, 방법.

청구항 24

제1항 내지 제23항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 하나 이상의 비-중합성 탄화수소를 포함하는, 방법.

청구항 25

제1항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물의 하나 이상의 성분의 정제 또는 처리 동안에 수행되는, 방법.

청구항 26

제1항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 조성물은 니트록실기 함유 중합방지제를 갖지 않거나 5 ppm 미만으로 갖는, 방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 조성물은 니트록실기 함유 중합방지제를 갖지 않거나 0.5 ppm 미만으로 갖는, 방법.

청구항 28

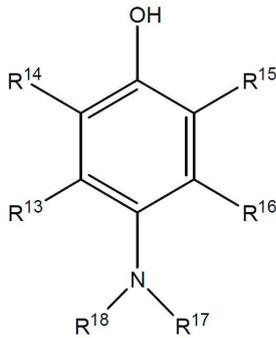
제1항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 억제제는 2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐-1-옥실(TEMPO), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐-1-옥실(HTMPO), 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐-1-옥실(OTEMPO), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 니트록사이드 함유 화합물인, 방법.

청구항 29

하나 이상의 중합성 단량체, 또는 중합성 단량체를 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하거나 그에 첨가될 수 있는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제(antipolymerant) 함유 조성물로서, 상기 조성물은 화학식 I, II, III 또는 IV의 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하고, 단, 상기 중합방지제는 4-아닐리노-1,2-나프토퀴논이 아닌, 조성물.

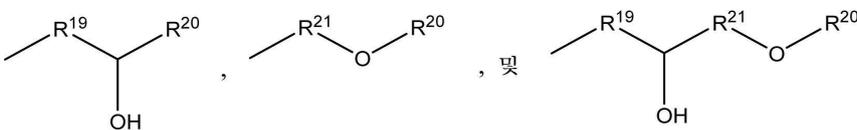
청구항 30

하기 화학식 II를 포함하는 조성물로서,



(II)

상기 식에서 -R¹³, -R¹⁴, -R¹⁵, 및 -R¹⁶ 중 임의의 하나 이상은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 -R¹³, -R¹⁴, -R¹⁵, 및 -R¹⁶의 임의의 2개의 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성하며, R¹⁷ 및 R¹⁸은 동일하고 하기로 이루어진 군으로부터 선택되며



상기에서, R¹⁹는 (-) 또는 -(CH₂)_y-이고, 여기서 y는 1 내지 3 범위의 정수이며; R²⁰은 C1-C12 비치환된 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로부터 선택되며;

R²¹은 -(CH₂)_z-이고, 여기서 z는 1 내지 6 범위의 정수인, 조성물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원의 교차 참조

[0002] 본 출원은 2019년 4월 29일자로 출원된 미국 임시 특허 출원 제62/840,109호의 이익을 주장하며, 이의 개시내용은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 단량체의 조기 중합을 방지하기 위한 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제(antipolymerant) 화합물의 조성물 및 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 예를 들어, 스티렌, 이소프렌, 부타디엔과 같은 에틸렌계 불포화 단량체가 가득한 탄화수소 스트림의 고온 처리는 어려운 문제가 될 수 있다. 다양한 화학 산업 공정에서, 상기 단량체들을 정제하기 위해 고온을 사용하면 원

치 않고 문제가 있는 중합체가 생성될 수 있다. 이러한 비닐 단량체는 특히 승온에서 라디칼 중합을 통해 바람직하지 않게 중합된다. 이와 유사하게, 비닐 중을 함유하는 탄화수소 스트립의 수송 및 저장은 중합방지제가 상기 스트립에 첨가되지 않는 한 조기 중합을 초래할 수 있다. 이렇게 형성된 중합체는 용액으로부터 침전되어 공정 장비를 파울링(fouling)시킬 수 있다. 파울링물(foulant)은 제거가 필요하게 된다. 보통 파울링된 장비를 물리적으로 제거하거나 클리닝하는 데에는 비용이 많이 든다. 이러한 바람직하지 않은 중합 반응은 또한 제조 효율의 손실과 소중한 생성물의 소모를 초래한다. 바람직하지 않은 중합 반응은 비닐 방향족 단량체를 함유하는 조성물에서 특히 문제가 된다.

[0006] 바람직하지 않은 중합 반응을 방지하기 위해, 자유 라디칼 중합 억제제가 중합방지제로서 공정 스트립 또는 저장된 조성물에 종종 첨가된다. 그러나, 이러한 화합물은 일반적으로 매우 빠르게 소모된다. 예를 들어, 기계적인 문제 또는 가공상의 문제로 인해 긴급한 경우, 그리고 더 많은 억제제를 첨가할 수 없는 경우, 앞서 첨가된 억제제는 빠르게 소모될 것이다. 결과적으로, 이후에 원하지 않는 중합 반응이 빠르게 반복될 것이다.

[0007] 당업계에 공지된 중합 억제제의 예는 하이드록시프로필하이드록실아민(HPHA)과 같은 디알킬하이드록실아민 및 안정한 니트록사이드 자유 라디칼을 포함한다. 다른 억제제는 N,N'-디알킬페닐렌디아민, N,N'-디아틸페닐렌디아민 및 N-아릴-N'-알킬페닐렌-디아민을 포함한다. 퀴논 디이미드 화합물이 또한 다른 부류의 억제제이다. 그러나, 니트록사이드 함유 화합물은 NO_x를 방출하므로, 일부 상황에서는 이들을 사용하는 것이 바람직하지 않다.

[0008] 종종 "지연제"로 지칭되는 다른 유형의 중합방지제 화합물은 중합 반응의 속도를 늦춘다. 그러나, 이들은 종종 중합 억제제, 특히 안정한 니트록사이드 자유 라디칼만큼 효과적이지 않다. 그러나, 중합 지연제는 일반적으로 중합 억제제만큼 빠르게 소모되지 않으므로, 이들은 비상 정지시에 더 유용한 경향이 있다.

[0009] 초기에는, 황과 2,6-디니트로페놀, 2,4-디니트로크레졸, 및 2-sec-부틸-4,6-디니트로페놀(DNBP)로 예시되는 디니트로페놀(DNP) 화합물과 같은 지연제가 사용되었다. 그러나, DNP 및 황 지연제는 NO_x 및 SO_x 배출가스를 방출하므로, 그들을 사용하는 데 문제가 있다. 또한, DNP 기반 지연제는 DNP 기반 중합방지제를 취급하는 인력의 안전이 주요 관심사일 정도로 독성이 매우 강하다.

[0010] DNP 지연제보다 더 안전한 대체물로서 기능하도록 설계된 한 부류의 화합물은 퀴논 메티드 화합물질에 기초한다. 퀴논 메티드는 정적 조건 하에 중합체 형성 속도를 늦추는 것이며, 공정 스트립에 자주 재공급할 필요는 없다. 그러나, 일부 퀴논 메티드 화합물은 양호한 안정성을 나타내지 않는다. 퀴논 메티드 화합물의 예는 미국 특허 제4,003,800호, 제5,583,247호, 및 제7,045,647호에 나타나 있다. 스티렌의 제조는 전형적으로 억제제(예를 들어, TEMPO와 같은 니트록사이드 함유 억제제) 및 지연제(예를 들어, 퀴논 메티드) 모두의 사용을 수반한다. 다양한 스티렌 제조 상황에서 니트록사이드 함유 억제제를 제거하는 것이 바람직하지만, 지연제만을 사용하면 중합 억제가 불충분하여 억제제 사용을 제거하거나 최소화하기가 어렵다는 사실이 밝혀졌다.

[0011] 중합 반응을 억제하거나 늦추는 데 사용되는 화합물의 효능뿐만 아니라 안정성 및 안전성 문제와 관련된 기술적 과제가 본 기술 분야에 남아 있다. 독성에 대한 우려에도 불구하고, DNP 기반 중합방지제는 사용 가능한 가장 효율적인 지연제로 남아 있다. 안전성 문제로 인해, 적어도 DNP-유형 지연제만큼 효과적이지만 독성이 없는 중합 방지제가 요구되고 있다.

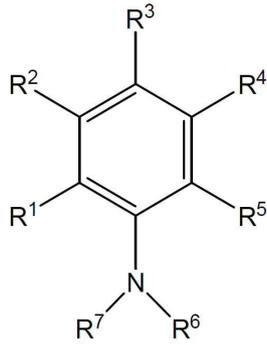
발명의 내용

[0012] 본 개시내용은 3차 아민 화학을 포함하는 아미노페놀 화합물과 같은 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물, 뿐만 아니라 다양한 단량체 함유 조성물의 정제, 분별, 분리, 압축, 수송 및 저장과 같은 다양한 공정 및 상황에서 스티렌 및 부타디엔과 같은 에틸렌계 불포화 단량체의 중합을 억제하기 위해 중합방지제로서 아미노페놀 화합물을 포함하거나 이용하는 조성물 및 방법에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 중합방지제 조성물의 사용은 공정, 운송 및 저장 장비의 파울링을 완화하는 동시에 바람직하지 않은 배출물을 방출하고/하거나 독성이 있는 특정 중합방지제를 사용하는 단점을 회피한다. 결과적으로, 본 개시내용의 아미노페놀 중합방지제를 사용하여 정제된 단량체 생성물의 중합체 오염이 대폭 감소될 수 있고 상기 장비의 유지보수 비용이 최소화될 수 있다.

[0014] 실시형태에서, 본 개시내용은 단량체 함유 조성물, 또는 단량체를 형성할 수 있는 조성물에서 단량체의 중합을 억제하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 중합성 단량체를 포함하거나 중합성 단량체를 형성할 수 있는 조성물에 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 첨가하는 단계를 포함하며, 상기 중합방지제는 하기 화학식 I의 화합

물이며:



(I)

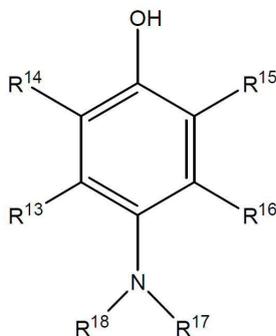
[0015]

[0016] 상기 식에서 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 적어도 하나는 -OR⁸이고

[0017] 여기서 R⁸은 -H, 및 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 알킬-아릴 및 아릴-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, R⁶ 및 R⁷은 독립적으로 탄소-함유 기이고, R⁶ 및 R⁷ 중 적어도 하나는 하나 이상의 탄소 원자에 의해 N 원자로부터 분리된 하나 이상의 산소 원자(들)를 포함한다. 화학식 I에서 -OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 임의의 하나 이상은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 -OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵의 임의의 2개의 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성한다. 실시형태에서, R⁶ 및/또는 R⁷에서 하나 이상의 산소 원자(들)는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 N 원자로부터 분리된다.

[0018] 실시형태에서, R⁶ 및/또는 R⁷에서 산소 원자(들)는 하이드록실기(들), 에테르기(들), 또는 둘 다의 형태로 존재한다. 예를 들어, R⁶ 및/또는 R⁷은 화학식 -R⁹OR¹⁰일 수 있으며, 여기서 R⁹는 선택적으로 치환된 하이드로카르빌렌기이고, R⁹는 선택적으로 치환된 하이드로카르빌 기이다. 다른 예로서, R⁶ 및/또는 R⁷은 에테르기(들) 및 하이드록실기(들)를 포함한다. 예를 들어, R⁶ 및/또는 R⁷은 화학식 -R⁹OR¹⁰일 수 있으며, 여기서 R⁹는 하이드록실화된 하이드로카르빌렌기이고, R¹⁰은 하이드로카르빌기이다. 또 다른 실시형태에서, R⁶ 및/또는 R⁷ 중 하나 또는 둘 모두는 하이드록실화된 하이드로카르빌기이다.

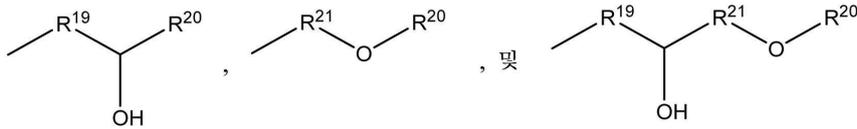
[0019] 다른 실시형태에서, 본 개시내용은 화학식 II의 화합물을 포함하는 조성물을 제공하며,



(II)

[0020]

[0021] 상기 식에서 -R¹³, -R¹⁴, -R¹⁵, 및 -R¹⁶ 중 임의의 하나 이상은 독립적으로 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬이거나, 또는 -R¹³, -R¹⁴, -R¹⁵, 및 -R¹⁶의 임의의 2개의 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성하며, R¹⁷ 및 R¹⁸은 동일하고 하기로 이루어진 군으로부터 선택되며



[0022]

[0023]

상기에서, R¹⁹는 (-) 또는 -(CH₂)_y-이고, 여기서 y는 1 내지 3 범위의 정수이며; R²⁰은 C1-C12 비치환된 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로부터 선택되며;

[0024]

R²¹은 -(CH₂)_z-이고, 여기서 z는 1 내지 6 범위의 정수이다. 화학식 II의 화합물,

[0025]

실시형태에서, 화학식 I 또는 II의 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 단량체-함유 조성물, 또는 단량체를 형성할 수 있는 조성물에 첨가하기 위해 조성물에 제공될 수 있다. 예를 들어, 조성물은 화학식 I 또는 II의 질소- 및 산소-함유 방향족 귀는 중합방지제로 본질적으로 이루어진 용매 및 고체 성분을 포함할 수 있다.

[0026]

실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 니트록실계 중합방지제 없이 또는 아주 조금과 함께 사용될 수 있지만, 여전히 용액에서 단량체의 중합을 억제하는 우수한 능력을 제공한다.

[0027]

유리하게는, 본 개시내용의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 본원에 기재되는 바와 같은 중합 억제제와 중합 지연제 둘 모두의 특성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 본 개시내용의 화합물은 유도 시간 동안 이들 단량체로부터 중합체의 형성을 억제할 수 있고, 이어서 유도 시간 후에, 중합 지연제의 부재 하에 형성되었을 속도에 비해 중합체 형성이 일어나는 속도를 감소시킬 수 있다. 이는 중합방지 방법이 상이한 시간에 단량체-함유 조성물에 혼합되거나 첨가되는 것과 같이 상이한 유형의 중합방지제 화합물을 사용해야 할 필요 없이 수행될 수 있기 때문에 유익하다. 결과적으로 이는 작업을 합리화하고 공정 및 재료 비용을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 첨가해야 할 화합물이 더 적으므로 단량체 함유 조성물 품질을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028]

도면은 120°C에서 본 개시내용의 아미노페놀 중합방지제 및 비교용 중합방지제(QMPH 및 DNBP)의 존재 하에 스티렌 단량체 용액으로부터 형성된 폴리스티렌 중합체의 양의 그래프이다. 각 분자에 대해, 신규한 화합물은 억제제와 지연제 둘 모두로서 동시에 수행한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 개시내용은 바람직한 실시형태에 대한 참조를 제공하지만, 당업자는 본 발명의 사상 및 범위로부터 벗어나지 않으면서도 형태 및 세부 사항에서 변화가 이루어질 수 있음을 인지할 것이다. 다양한 실시형태에 대한 참조는 본원에 첨부된 청구범위의 범위를 제한하지 않는다. 추가로, 본 명세서에서 제시되는 임의의 예는 제한하려는 의도가 아니며, 단지 첨부된 청구범위에 대한 많은 가능한 실시형태 중 일부를 설명하려는 것이다.

[0030]

본 발명의 추가적인 이점 및 신규 특징은 이하의 상세한 설명에서 부분적으로 설명될 것이며, 부분적으로는 하기의 시험에서 당업자에게 명백하거나, 또는 본 발명의 실행시에 일상적인 실험을 통해 습득될 수 있을 것이다.

[0031]

본 개시내용은 중합체의 원치 않는 형성을 방지하기 위해 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 방법 및 조성물을 제공한다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 화합물은 많은 니트록실 함유 중합방지제와 유사한 우수한 중합방지 활성을 제공한다. 이와 같이, 본 개시내용의 방법은 단량체 스트림의 처리를 위한 니트록실-함유 중합방지제의 동시 첨가를 반드시 필요로 하지는 않지만, 일부 실시 양태에서 니트록실-함유 중합방지제는 원하는 경우 질소- 및 산소-함유 방향족 중합 방지제와 함께 사용될 수 있다.

[0032]

본 개시내용의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물의 효능은 특정 조건이 필요한 경우(예를 들어, 니트록실-함유 중합방지제의 사용이 권장되지 않는 경우, 예컨대 단량체 함유 조성물에서 NO_x 방출물을 최소화하거나 제거하는 것이 필요한 경우)와 같이 단량체 조성물의 중합을 억제하기 위한 더 큰 유연성을 허용한다.

[0033]

질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 및 임의의 하나 이상의 선택적 성분을 포함하는 조성물은 액체 형태, 건조 형태, 또는 현탁액 또는 분산액과 같은 원하는 형태일 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 조성물에서 원하는 물리적 상태, 예컨대 용해된 상태, 부분적으로 용해된 상태, 현탁된 상태 또는 건조 혼합물일 수 있다. 또한, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 조성물에서 원하는 형태, 예컨대 선택적으로 입자상 형태일 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제가 입자상 형태인 경우, 입자는 선택적으로 입자 크기

(예를 들어, 크기 범위의 입자) 및/또는 형상의 관점에서 설명될 수 있다. 조성물의 형태 및 그 중의 성분(들)의 상태는 물리적 특성을 이해하면서 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 선택에 의해 선택될 수 있다.

- [0034] "중합방지제"는 하나 이상의 라디칼 중합성 화합물로부터 중합체의 형성을 억제하거나 감소시키는 화합물인 "중합 억제제" 및 "중합 지연제"를 광범위하게 지칭한다.
- [0035] 중합성 단량체의 존재 하에서의 "중합 억제제"는 유도 시간 동안 이들 단량체로부터의 중합체의 형성을 억제한다. 유도 시간이 경과한 후, 중합체의 형성은 중합 억제제가 없을 때와 실질적으로 동일한 속도로 발생한다. HTEMPO와 같은 니트록실 함유 화합물은 중합 억제제로 간주된다.
- [0036] "중합 지연제"는 유도 시간을 나타내지 않지만, 대신 중합성 단량체 조성물에 일단 첨가되면 중합 지연제의 부재 시 형성되었을 속도에 비해 중합체의 형성이 발생하는 속도를 감소시킨다. 퀴논 메티드 화합물은 중합 지연제의 예이다.
- [0037] 중합 억제제는 중합 지연제와는 달리 일반적으로 빠르게 소모된다. 중합 지연제는 중합 반응의 속도를 늦추기는 하지만 중합 억제제만큼 효과적이지는 않다. 그러나, 중합 지연제는 일반적으로 중합 억제제만큼 빠르게 소모되지는 않는다.
- [0038] 실시형태에서, 본 개시내용의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 중합 억제제, 중합 지연제, 또는 중합 억제제 및 지연제 둘 모두의 특성을 나타낼 수 있다. 중합 억제제 및 지연제 특성을 모두 갖는 단일 화합물의 사용은 일부 실시 양태에서 단량체-함유 조성물에 다른 중합방지제 화합물(들)을 포함할 필요성을 감소시킬 수 있기 때문에 특히 유리할 수 있다. 그러나, 본 개시내용의 중합방지제 조성물은 억제제/지연제 특성을 갖는 단일 화합물의 사용 또는 존재에 제한되지 않고, 원하는 경우 당업계에 공지된 것과 같은 다른 유형의 중합방지제와 함께 선택적으로 사용될 수 있는 것이 이해된다.
- [0039] 조성물의 형태 및 그 내의 성분(들)의 상태는 또한 용매 또는 용매 혼합물과 같은 하나 이상의 선택적 성분, 또는 계면 활성제, 분산제 등과 같은 다른 부형제 화합물의 포함에 의해 영향을 받을 수 있다. 조성물의 형태 및 그 내의 성분의 상태는 또한 온도에 의해 영향을 받을 수 있으며, 조성물 특성은 선택적으로 특정 온도(예를 들어, 저장 온도 예컨대 5°C 이하에서, 실온(25°C)에서, 또는 단량체 합성 및/또는 가공 동안 사용된 온도(예를 들어, 약 100°C 이상, 약 150°C, 약 175°C, 등)에서의 상황에서 기재될 수 있다.
- [0040] 언급된 바와 같이, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 조성물은 용매, 계면활성제, 분산제 등과 같은 다른 성분을 포함할 수 있다. 선택적 성분이 조성물에 존재하는 경우, 이는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제에 대한 중량의 관점에서 기술될 수 있다. 선택적 성분(들)은 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제보다 더 많은 중량으로, 대략 동일한 양으로, 또는 보다 적은 양으로 존재할 수 있다.
- [0041] 본원에서 사용되는 용어 "선택적인" 또는 "선택적으로"는 이하에서 기술되는 대상(예를 들어, 화합물), 사건(예를 들어, 처리 단계), 또는 상황이 발생할 수는 있으나 꼭 발생할 필요는 없으며, 설명은 대상, 사건 또는 상황이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함한다는 것을 의미한다.
- [0042] 본 개시내용의 조성물은 이러한 언급된 화합물을 포함할 수 있으며, 선택적으로는 조성물 중에 다른 성분을 포함할 수 있으나 매우 소량으로 포함할 수 있다(예를 들어, 언급된 성분으로 "본질적으로 이루어진" 조성물의 관점에서 기술됨). 예를 들어, 이러한 조성물은 하나 이상의 다른 성분을 포함할 수 있지만 총 조성물의 약 1%(wt) 초과, 약 0.5%(wt) 초과, 약 0.1%(wt) 초과, 또는 약 0.01%(wt) 초과 양으로는 포함하지 않는다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제(예를 들어, 용매 중에 용해됨)인 고체 성분으로 본질적으로 이루어진 조성물은 선택적으로 하나 이상의 다른(예를 들어, 고체) 성분을 포함할 수 있지만 총 조성물 중량의 약 1%(wt) 미만의 양으로 포함할 수 있다. 언급된 성분"으로 이루어진" 조성물에서는, 언급된 성분 이외에 다른 측정 가능한 양의 성분이 없다. 일부 실시형태에서, 니트록실 함유 중합방지제는 선택적으로 총 조성물의 1%(wt) 미만, 0.5%(wt) 미만, 0.1%(wt) 미만, 또는 0.01%(wt) 미만의 양으로 존재할 수 있으며, 보다 바람직하게는 니트록실 함유 중합방지제는 조성물에서 검출가능한 수준으로 존재하지 않는다.
- [0043] 본원에서 사용되는 바와 같이, 예를 들어 개시내용의 실시형태를 기술하는데 사용되는 조성물 내의 성분의 유형이나 양, 특성, 측정가능한 양, 방법, 위치, 값, 또는 범위를 수식하는 "실질적으로" 및 "본질적으로 이루어진"이란 용어는 의도된 조성물, 특성, 양, 방법, 위치, 값, 또는 범위를 부정하는 방식으로 그의 전반적으로 인용된 조성, 특성, 양, 방법, 위치, 값, 또는 범위에 영향을 미치지 않는 변동을 지칭한다. 의도된 특성의 예로는, 단지 그의 비제한적인 예로서, 분산성, 안정성, 속도, 용해성 등을 포함하며; 의도된 값은 첨가된 성분의 중량, 첨가된 성분의 농도 등을 포함한다. 수식되는 방법에 대한 영향은 공정에 사용되는 물질의 유형이나 양의

변화에 의해 유발되는 영향, 기계 설정의 가변성, 공정에 대한 주변 조건의 효과 등에 의해 유발되는 효과를 포함하되, 여기서 효과의 방식 또는 정도는 하나 이상의 의도된 특성이나 결과 및 유사한 근사적 고려사항을 부정하지는 않는다. "실질적으로" 또는 "본질적으로 이루어진"이란 용어에 의해 수식되는 경우, 본 명세서에 첨부된 청구범위는 물질의 이러한 유형 및 양에 대한 등가물을 포함한다.

[0044] 본원에서 사용되는 바와 같이, 예를 들어 본 개시내용의 실시형태를 기술하는 데 사용되는 조성물에서의 성분의 양, 농도, 부피, 공정 온도, 공정 시간, 수율, 유속, 압력, 및 유사한 값, 및 이들의 범위를 수식하는 용어 "약"은, 예를 들어 화합물, 조성물, 농축물 또는 사용 제제의 제조에 사용되는 전형적인 측정 및 취급 절차를 통해; 이들 절차에서의 우연한 오류를 통해; 방법을 수행하는 데 사용되는 출발 물질 또는 성분의 제조, 공급원 또는 순도에서의 차이를 통해 발생할 수 있는 수치적인 양에 있어서의 변동, 및 유사한 근사적 고려사항을 지칭한다. 용어 "약"은 또한, 특정한 초기 농축물 또는 혼합물을 포함하는 제제의 노화로 인해 달라지는 양, 및 특정 초기 농축물 또는 혼합물을 포함하는 제제의 혼합 또는 가공으로 인해 달라지는 양을 포함한다. 용어 "약"에 의해 수식되는 경우, 본원에 첨부된 청구범위는 이러한 양에 대한 등가물을 포함한다. 또한, "약"이 임의의 값의 범위를 기술하는 데 사용되는 경우, 예를 들어 "약 1 내지 5"라는 언급은, 문맥상 구체적으로 제한되지 않는 한, "1 내지 5" 및 "약 1 내지 약 5" 및 "1 내지 약 5" 및 "약 1 내지 5"를 의미한다.

[0045] 본 개시내용의 조성물 및 방법은 3차 질소- 및 산소-함유 방향족 화합을 갖는 중합방지제를 포함하거나 사용한다. 질소-및 산소-함유 방향족 중합방지제는 적어도, 고리 탄소 원자(들)에 결합된 하나 이상의 하이드록실 또는 알콕시기를 갖는 불포화 6 탄소 고리 구조, 및 다른 고리 탄소에 결합된 3차 아민기의 질소 원자를 포함하며, 상기 3차 아민기의 질소 원자는 제1 탄소-함유 기 및 제2 탄소-함유 기에 부착되고, 여기서 제1 및/또는 제2 탄소-함유 그룹(들) 중 적어도 하나는 3차 아민기의 질소 원자로부터 하나 이상의 탄소 원자에 의해 분리되는 산소 원자를 포함한다. 예를 들어, 산소 원자는 하나의 탄소 원자에 의해, 바람직하게는 2개의 탄소 원자에 의해, 바람직하게는 3개의 탄소 원자에 의해, 4개의 탄소 원자에 의해, 또는 5개의 탄소 원자에 의해 질소 원자로부터 분리된다.

[0046] 하나 이상의 하이드록실 또는 알콕시기를 갖는 불포화된 6 탄소 고리 구조의 부분은 아릴 고리로 구성될 수 있거나 불포화된 6 탄소 고리 구조를 포함하는 융합된 고리 구조의 일부일 수 있다. 바람직한 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 페놀, 피로카테콜, 레조르시놀, 하이드로퀴논, 하이드록시하이드로퀴논 또는 플로로루시톨과 같은 6 탄소 고리 구조를 사용한다. 그러나, 질소- 및 산소-함유 방향족은 또한 나프톨, 하이드록시안트라센 또는 인텐올과 같은 하이드록실 함유 융합 방향족 화합에 기초할 수 있다.

[0047] 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 탄소-함유 기(들)는 에스테르기의 형태로, 또는 하이드록실기의 형태로 단일 산소 원자를 포함한다. 다른 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 탄소-함유 기(들)는 2개의 산소 원자, 예를 들어 에스테르기 형태의 하나 및 하이드록실기 형태의 하나를 포함한다.

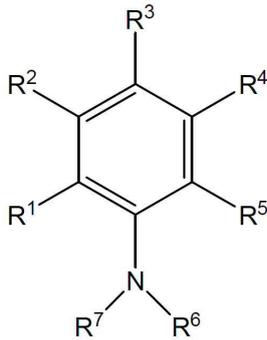
[0048] 실시형태에서, 제1 및/또는 제2 탄소-함유 기(들)는 1 내지 약 18, 2 내지 약 16, 또는 3 내지 약 12 범위의 탄소 원자의 수; 3 내지 약 40, 5 내지 약 30, 또는 7 내지 약 25 범위의 수소 원자의 수; 1, 2, 3 또는 4의 산소 원자의 수; 또는 이들의 임의의 조합을 포함한다. 바람직한 실시형태에서, 탄소 함유 기는 탄소, 산소 및 수소만을 포함한다.

[0049] 본 개시내용의 바람직한 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 "비스" 질소- 및 산소-함유 방향족, 즉, 3차 아민기의 질소 원자에 결합된 제1 탄소-함유 기 및 제2 탄소-함유 기가 동일한 질소- 및 산소-함유 방향족이다. 예를 들어, 아미노페놀 화합물 4-비스[(6-에톡시헥실)아미노]페놀에서 제1 및 제2 탄소 함유기는 동일하고 $-(CH_2)_2O(CH_2)_5CH_3$ 이다.

[0050] 제1 및 제2 탄소-함유 기가 상이한 것과 같은 다른 "비-비스" 질소- 및 산소-함유 방향족이 고려되지만, 단 적어도 하나의 탄소-함유 기는 3차 아민의 질소 원자로부터 적어도 1개, 바람직하게는 2개 이상의 탄소 원자에 의해 분리된 산소 원자를 포함한다. 예시적인 "비-비스" 화합물은, 제1 탄소-함유 기가 에테르- 및 탄소-함유 기, 하이드록실- 및 탄소-함유 기, 및 하이드록실-, 에테르- 및 탄소-함유 기로부터 선택되고 제2 탄소-함유 기가 알킬(선형, 분지형, 환형), 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬과 같은 하이드로카빌기(산소를 함유하지 않음)로부터 선택되는 것들을 포함할 수 있다. 다른 예시적인 "비-비스" 화합물은 제1 및 제2 탄소-함유 기 모두가 하나 이상의 산소 원자를 포함하지만 상이한 화학을 갖는 것들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 제1 및 제2 탄소-함유 기는 에테르- 및 탄소-함유 기, 하이드록실- 및 탄소-함유 기, 및 하이드록실-, 에테르- 및 탄소-함유 기로부터 선택될 수 있으며, 단, 제1 및 제2 탄소 함유기는 상이한 화학을 갖는다. 상이한 화학은 산소- 및 탄소- 함유

기의 상이한 이성질체 형태에 의해 반영될 수 있다.

[0051] 본 개시내용의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 참조 화학식 I로 설명될 수 있으며:



(I)

[0052]

[0053] 상기 식에서 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 적어도 하나는 -OR⁸이고, 여기서 R⁸은 -H 및 3 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 아릴, 알킬-아릴 및 아릴-알킬로 이루어진 군으로부터 선택되며, 여기서 R⁶(예를 들어, 제1 탄소 함유 기) 및 R⁷(예를 들어, 제1 탄소 함유 기)은 독립적으로 탄소 함유 기이고, R⁶ 및 R⁷ 중 적어도 하나는 하나 이상의 탄소 원자에 의해 N 원자로부터 분리된 더 많은 산소 원자(들)를 포함하며; -OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 임의의 하나 이상은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 -OR⁸이 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵의 임의의 2개의 인접한 기들은 하나 이상의 고리 구조를 형성한다.

[0054] 실시형태에서, -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵ 중 하나 이상은 -OH이고, -OH가 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵는 -H이다. 이와 같이, 화학식 I은 아미노페놀, 아미노피로카테콜, 아미노레조르시놀, 아미노하이드로퀴논, 아미노하이드록시하이드로퀴논 및 아미노플로로루시톨과 같은 화합물에 기초할 수 있다.

[0055] 대안적으로, -OH가 아닌 -R¹, -R², -R³, -R⁴, 및 -R⁵의 2개의 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성하며, 예를 들어 화합물은 1, 2 또는 3개의 6-원 고리, 또는 5-원 고리에 융합된 6-원 고리를 포함하는 이환식 또는 삼환식 구조를 포함할 수 있다. 예를 들어, 질소- 및 산소-함유 방향족은 아미노나프톨, 아미노하이드록시안트라센 또는 아미노인데놀과 같은 하이드록실 함유 융합 방향족 화학에 기초할 수 있다.

[0056] 실시형태에서, 본 개시내용의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 R⁶ 및 R⁷ 중 하나 또는 둘 모두가 화학식 -R⁹OR¹⁰인 에테르 화학을 포함한다. -R⁹OR¹⁰에서, R⁹는 선택적으로 치환된(예를 들어, 알킬기, 알콕시기 등으로) 하이드로카르빌렌기이고, R¹⁰은 선택적으로 치환된 하이드로카르빌렌기이다. R⁹ 및 R¹⁰ 중 하나 또는 둘 모두는 1 내지 18, 1 내지 12, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 3 범위의 탄소 원자의 양을 가질 수 있다.

[0057] 실시형태에서, R⁹는 하위 화학식 -(CR^{24,25})_s-이고, 여기서 R^{24,25}는 H, R¹⁰, 및 OR¹⁰으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 s는 1 내지 12, 1 내지 6, 또는 바람직하게는 1 내지 3 범위의 정수이다.

[0058] 예를 들어, R⁹는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, sec-부틸렌, tert-부틸렌, 펜틸렌 및 헥실렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 것과 같은 선형 또는 분지형 C1-C6 하이드로카르빌렌기일 수 있다.

[0059] 예를 들어, R¹⁰은 선형, 분지형 또는 환형 알킬, 아릴, 알킬-아릴 및 아릴-알킬 C1-C12 기로부터 선택될 수 있다. 바람직한 R¹⁰ 기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 사이클로펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 헥실, 사이클로헥실, 1-, 2-, 및 3-메틸부틸, 1,1-, 1,2- 또는 2,2-디메틸프로필, 1-에틸-프로필, 1-, 2-, 3- 또는 4-메틸펜틸, 1,1-, 1,2-, 1,3-, 2,2-, 2,3-, 또는 3,3-디메틸부틸, 1- 또는

2-에틸부틸, 1-에틸-1-메틸프로필, 및 1,1,2- 또는 1,2,2-트리메틸프로필, 메틸사이클로펜틸; 헵틸, 2-메틸헥실, 3-메틸헥실, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실, 3-에틸펜틸, 2,2,3-트리메틸부틸, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, 2,4-디메틸펜틸, 3,3-디메틸펜틸, 3,4-디메틸펜틸, 4,4-디메틸펜틸, 사이클로헵틸, 1-메틸사이클로헥실, 및 2-메틸사이클로헥실; 옥틸, 2-메틸헵틸 3-메틸헵틸, 4-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 3-에틸헥실, 4-에틸헥실, 5-에틸헥실, 2,2-디메틸헥실, 2,3-디메틸헥실, 2,4-디메틸헥실, 2,5-디메틸헥실, 3,3-디메틸헥실, 3,4-디메틸헥실, 3-에틸-2-메틸펜틸, 3-에틸-3-메틸펜틸, 2,2,3-트리메틸펜틸, 2,2,4-트리메틸펜틸, 2,3,3-트리메틸펜틸, 2,3,4-트리메틸펜틸, 및 2,2,3,3-테트라메틸부틸과 같은 것들을 포함한다.

[0060] 예시적인 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이다:

[0061] 4-비스[(메톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-메톡시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-메톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-메톡시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-메톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-메톡시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(메톡시페닐)아미노]페놀;

[0062] 4-비스[(에톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-에톡시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-에톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-에톡시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-에톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-에톡시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(에톡시페닐)아미노]페놀;

[0063] 4-비스[(프로폭시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-프로폭시에틸)아미노]페놀,

[0064] 4-비스[(3-프로폭시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-프로폭시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-프로폭시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-프로폭시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(프로폭시페닐)아미노]페놀;

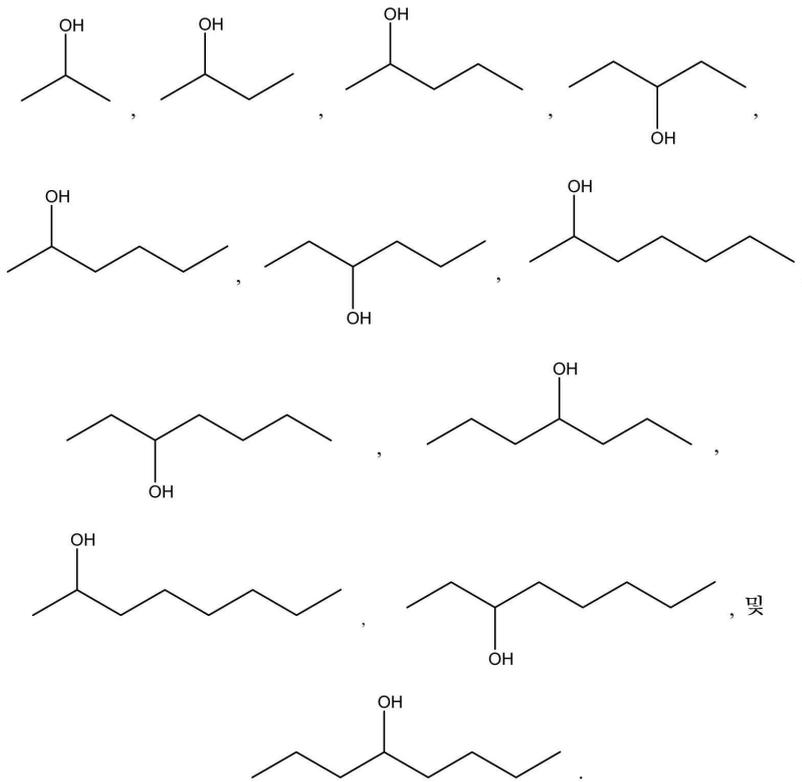
[0065] 4-비스[(부톡시메틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-부톡시에틸)아미노]페놀,

[0066] 4-비스[(3-부톡시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-부톡시부틸)아미노]페놀,

[0067] 4-비스[(5-부톡시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-부톡시헥실)아미노]페놀, 및

[0068] 4-비스[(부톡시페닐)아미노]페놀.

[0069] 일부 실시형태에서, 화학식 I의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물에서, R^6 및 R^7 중 하나 또는 둘 모두는 에테르 및 하이드록실기를 모두 포함한다. 예를 들어, R^6 및 R^7 중 하나 또는 둘 모두는 화학식 $-R^9OR^{10}$ 이고, 여기서 R^9 는 하이드록실화된 하이드로카르빌렌기이고 R^{10} 은 선택적으로 치환된 하이드로카르빌렌기이다. 예를 들어, R^9 는 하기로 이루어진 군으로부터 선택된 것과 같은 단일 하이드록실기를 갖는 C1-C8 하이드로카르빌렌일 수 있다:



[0070]

[0071] 예시적인 실시형태에서, 에테르 및 하이드록실화된 하이드로카르빌렌기를 갖는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합 방지제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물일 수 있다:

[0072] 4-비스[(2-메톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-메톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-메톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀,

[0073] 4-비스[(5-메톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-메톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(메톡시하이드록시페닐)아미노]페놀;

[0074] 4-비스[(2-에톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-에톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-에톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-에톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-에톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(에톡시하이드록시페닐)아미노]페놀;

[0075] 4-비스[(2-프로폭시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-프로폭시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-프로폭시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-프로폭시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-프로폭시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(프로폭시하이드록시페닐)아미노]페놀,

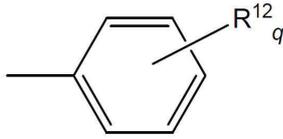
[0076] 4-비스[(2-부톡시-1-하이드록시-에틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-부톡시-2-하이드록시-프로필)아미노]페놀, 4-비스[(4-부톡시-2-하이드록시-부틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-부톡시-2-하이드록시-펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(6-부톡시-2-하이드록시-헥실)아미노]페놀, 4-비스[(부톡시하이드록시페닐)아미노]페놀.

[0077] 일부 실시형태에서, 화학식 I의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물에서, R⁶ 및 R⁷ 중 하나 또는 둘 모두는 하이드록실화된 하이드로카르빌기(들)이다. 예시적인 하이드록실화된 하이드로카르빌기(들)는 1 내지 18, 1 내지 12, 1 내지 8, 1 내지 6, 또는 1 내지 3 범위의 탄소 원자의 양을 가질 수 있고, 하이드록실화된 선형, 분지형 및 환형 알칸올, 하이드록실화 아릴, 하이드록실화 알킬-아릴, 및 하이드록실화 아릴-알킬로부터 선택될 수 있다.

[0078] 일부 실시형태에서, 하이드록실화된 하이드로카르빌기는 화학식의 것이다.

[0079] 실시형태에서, R⁹는 하위 화학식 $-(CR^{24}R^{25})_q(CHOH)(CH_2)_zR^{11}$ 이고, 여기서 R²⁴ 및 R²⁵는 H, R¹⁰, 및 OR¹⁰으로부터 독립적으로 선택되고, 여기서 q 및 z는 독립적으로 (-): 공유 결합, 또는 1 내지 12 범위의 정수, 바람직하게는 (-) 또는 1 내지 6 또는 1 내지 3 범위의 정수이며, R¹¹은 본원에 기재되는 바와 같은 R¹⁰으로 이루어진 군으로

부터 선택되며,



[0080]

[0081] R^{12} 는 H 및 본원에 기재된 바와 같은 R^{10} 으로 구성된 군에서 독립적으로 선택되고, q 는 1 내지 5 범위의 정수이다. 일부 실시형태에서, R^9 는 하위 화학식 $-(CH_2)_q(CHOH)(CH_2)_zR^{11}$ 이고, 여기서 변수는 본원에 주어진 의미를 갖는다.

[0082] 예시적인 실시형태에서, 에테르 및 하이드록실화된 하이드로카르빌렌기를 갖는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합 방지제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물일 수 있다:

[0083] 4-비스[(하이드록시메틸)아미노]페놀

[0084] 4-비스[(1-하이드록시에틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시에틸)아미노]페놀

[0085] 4-비스[(1-하이드록시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시프로필)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시프로필)아미노]페놀,

[0086] 4-비스[(1-하이드록시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시부틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시부틸)아미노]페놀,

[0087] 4-비스[(1-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시펜틸)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시펜틸)아미노]페놀

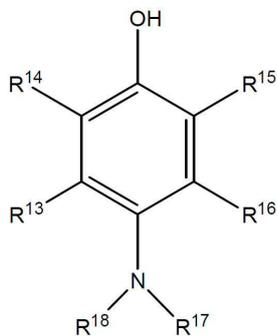
[0088] 4-비스[(1-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(6-하이드록시헥실)아미노]페놀,

[0089] 4-비스[(1-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시헥실)아미노]페놀,

[0090] 4-비스[(3-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(5-하이드록시헥실)아미노]페놀, 4-비스[(6-하이드록시헥실)아미노]페놀,

[0091] 4-비스[(2-하이드록시-2-페닐에틸)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시-3-페닐프로필)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시-3-페닐프로필)아미노]페놀, 4-비스[(2-하이드록시-4-페닐부틸)아미노]페놀, 4-비스[(3-하이드록시-4-페닐부틸)아미노]페놀, 4-비스[(4-하이드록시-4-페닐부틸)아미노]페놀.

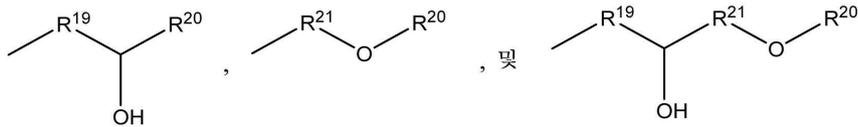
[0092] 본 개시내용은 또한 화학식 II(화학식 I의 아속임)의 4-비스-아미노페놀 화합물을 포함하는 조성물을 제공한다:



(II)

[0093]

[0094] 화학식 II에서, $-R^{13}$, $-R^{14}$, $-R^{15}$, 및 $-R^{16}$ 중 임의의 하나 이상은 수소, 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되거나, 또는 인접한 기는 하나 이상의 고리 구조를 형성하고, 바람직하게는 수소이며, R^{17} 및 R^{18} 은 동일하고 하기로 이루어진 군으로부터 선택되며



[0095]

[0096]

상기에서, R¹⁹는 (-) 또는 -(CH₂)_y-이고, 여기서 y는 1 내지 3 범위의 정수이며; R²⁰은 C1-C12 비치환된 알킬, 아릴, 알킬 아릴 및 아릴 알킬로부터 선택되며;

[0097]

R²¹은 -(CH₂)_z-이고, 여기서 z는 1 내지 6 범위의 정수이다.

[0098]

일부 실시형태에서, 본 개시내용은 하나 이상의 중합성 단량체, 또는 중합성 단량체를 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하거나 이에 첨가될 수 있는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제-함유 조성물을 제공하며, 여기서 조성물은 화학식 I 또는 II의 아미노페놀 중합방지제를 포함한다.

[0099]

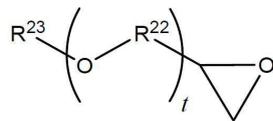
본원에 기재되는 바와 같은 아미노페놀 화합물을 포함하는 본원의 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 본 개시내용에 따른 방법을 사용하여 제조될 수 있다. 일부 실시 양태에서, 그리고 일반적으로, 4-아미노페놀과 같은 1차 아민 및 하이드록실기를 갖는 아릴기 함유 반응물은 1차 아민기와 반응할 수 있는 탄소 및 산소 함유 반응물의 몰 과량(예를 들어, 2몰 과량)과 반응하여 본원에 기재되는 바와 같은 생성물을 제공할 수 있다. 화합물은 유기 용매, 예컨대 메탄올, 부틸 카르비톨 및 부틸 글리콜과 같은 알코올에서 환류하면서 승온(예를 들어, > 100°C)에서 반응될 수 있다.

[0100]

일부 실시 양태에서, 반응물은 아민 반응성 기로서 옥시란기를 포함한다. 옥시란-함유 반응물은 원하는 탄소 화학을 포함할 수 있고 또한 예컨대 에테르기의 형태로 추가 산소 원자(들)를 포함할 수 있다. 예시적인 옥시란-함유 반응물은 알킬 글리시딜 에테르 및 알킬 글리시딜 에테르와 같은 글리시딜 에테르이다.

[0101]

일부 실시 양태에서 옥시란-함유 반응물은 화학식 III을 가지며:



[0102]

[0103]

상기 식에서 R²²는 -(CH₂)_w-이고, 여기서 w는 1 내지 3 범위의 정수이고, t는 1 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 25, 1 내지 15, 1 내지 10, 1 내지 5 범위의 정수이거나, 또는 t는 2, 3 또는 4이며, R²³은 본원에 기재된 바와 같이 하나 이상의 하이드록실기로 선택적으로 치환된 R¹⁰이다.

[0104]

중합방지제로서 사용될 수 있는 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물은 공동 양도된 미국 가특허출원 제 62/840,133호(명칭: "Oxygenated Aromatic Amines and Use as Antioxidants", 문서 번호: N11270USP1 (EC00176/P1), 2019년 4월 29일에 출원)에도 기재되어 있다.

[0105]

조성물 중의 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 및 임의의 다른(선택적) 성분의 양은 다양한 방식으로, 예컨대 중량 백분율(%wt.)로 또는 조성물 중의 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 몰량으로 기술될 수 있다. 다른 성분이 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제와 함께 사용되는 경우, 이러한 화합물은 또한 조성물에서 중량비로 또는 서로에 대한 상대적인 양으로 기술될 수 있다.

[0106]

일부 실시형태에서, 화학식 I 또는 II 중 임의의 것의 질소- 및 산소-함유 방향족은 니트록실기 함유 중합방지제 없이 또는 이의 최소와 함께 사용될 수 있다. 니트록실기 함유 중합방지제가 포함되는 경우, 중합성 단량체를 포함하는 조성물에서와 같이 아주 소량으로 존재할 수 있으며, 여기서 니트록실기 함유 중합방지제는 전혀 존재하지 않거나 아주 소량(50 ppm 미만)으로 존재한다.

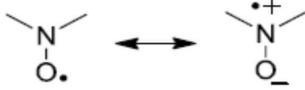
[0107]

예를 들어, 중합성 단량체 및 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 조성물에서, 니트록실기 함유 중합방지제는 50 ppm 미만, 25 ppm 미만, 10 ppm 미만, 5 ppm 미만, 2.5 ppm 미만, 2 ppm 미만, 1.5 ppm 미만, 1 ppm 미만, 0.75 ppm 미만, 또는 0.5 ppm 미만의 양으로 선택적으로 존재할 수 있다.

[0108]

니트록실기 함유 화합물은 열적으로 불안정한 종에서 성장하는 단량체 라디칼을 포획하여 중합을 억제한다. 또한, 아민-N-옥사이드기으로도 지칭될 수 있는 니트록실/니트록사이드기는 NO 결합 및 질소에 부착하는 측기를 포

함하는 작용기이다. 니트록사이드(니트록실) 라디칼은 N-O 결합 상에서 비편재화되는 자유 전자를 갖는 산소 중심 라디칼(oxygen-centered radical)이다. 니트록사이드 함유 중합 억제제는, 니트록사이드 라디칼의 안정성에 기여하는 N-O 공명 구조를 포함할 수 있다.



[0109]

[0110]

본 개시내용의 조성물로부터 배제되거나 제한된 양으로 사용되는 예시적인 니트록사이드 함유 화합물은, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(TEMPO), 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(HTMPO), 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실(OTEMPO), 디-tert-부틸 니트록실, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-프로폭시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-n-부톡시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-t-부톡시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-s-부톡시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-메톡시에톡시)피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-메톡시에톡시아세톡시)피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 아세테이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 부티레이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 옥타노에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 라우레이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 4-tert-부틸벤조에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-알릴옥시-피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-아세트아미도피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(N-부틸포름아미도)피페리딘, N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-카프로락탐, N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)-도데실석신이미드, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2,3-디하이드록시프로폭시)피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-(2-하이드록실-4-옥사펜톡시)피페리딘, 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. (예를 들어, 미국 특허 제 9,266,797호 참조.) 임의의 이러한 화합물들은 중합성 단량체 조성물 중에 매우 적은 양(본원에서 기술되는 바와 같이, 50 ppm 미만, 25 ppm 미만, 10 ppm 미만, 등)으로 존재할 수 있거나, 또는 조성물로부터 완전히 배제될 수 있다.

[0111]

다른 예시적인 니트록사이드 함유 화합물은 2개 또는 3개의 니트록실기를 포함한다. 이러한 화합물은 *비스*- 또는 *트리스*-화합물일 수 있다. 예시적인 *비스*-니트록사이드 및 *트리스*-니트록사이드 중합 억제제 화합물은 *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 숙시네이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디페이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 세바케이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) n-부틸말로네이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 프탈레이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 이소프탈레이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 테레프탈레이트, *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 헥사히드로테레프탈레이트, N,N'-*비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일) 아디프아미드, 2,4,6-*트리스*-[N-부틸-N-(1-옥실-2,266-테트라메틸피페리딘-4-일)]-s-트리아진, 2,4,6-*트리스*-[N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)]-s-트리아진, 4,4'-에틸렌 *비스*(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-3-온), 및 이들의 혼합물을 포함한다. (예를 들어, 미국 특허 제9,266,797호 참조.) 임의의 이러한 화합물들은 중합성 단량체 조성물 중에 매우 적은 양(본원에서 기술되는 바와 같이, 50 ppm 미만, 25 ppm 미만, 10 ppm 미만, 등)으로 존재할 수 있거나, 또는 조성물로부터 완전히 배제될 수 있다.

[0112]

하이드록실화 퀴논 중합방지제는 용매, 또는 용매의 조합과 함께 조성물 중에 존재할 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 용매 또는 용매의 조합과 함께 조성물에 존재할 수 있다. 용매 또는 용매 조합은 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 중 하나 이상이 용매 또는 용매 조합에 용해되도록 선택될 수 있다.

[0113]

질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제가 주변 조건에서 액체인 경우 혼화성 용매가 선택될 수 있다. 일부 실시 형태에서, 용매 또는 용매 조합은 글리콜계 용매와 같은 수용성 또는 수혼화성 용매, 및 방향족 용매, 파라핀 용매 또는 이들 둘 모두의 혼합물과 같은 소수성 또는 탄화수소 용매로부터 선택될 수 있다.

[0114]

예시적인 글리콜 용매는 C₁-C₈ 글리콜, 예를 들어 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜, 이러한 글리콜의 에테르, 예를 들어 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 액체 폴리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 디프로필렌 글리콜 모노에틸 에테르, 및 저분자량 폴리프로필렌 글리콜 등, 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 에틸렌 글리콜 모노부틸 에테르로 주로 이루어진 Butyl CARBITOLTM을 주로 함유하는, Butyl

Carbitol 및 Butyl CELLOSOLVETM 과 같은 상업용 용매가 사용될 수 있으며 DOW로부터 입수 가능하다.

- [0115] 다른 예시적인 소수성 또는 탄화수소 용매로는 중질 방향족 나프타, 톨루엔, 에틸벤젠, 이성체성 헥산, 벤젠, 크실렌, 예를 들어 오르토-크실렌, 파라-크실렌, 또는 메타-크실렌, 및 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함한다.
- [0116] 일부 실시형태에서, 용매는 글리콜 및 방향족 나프타, 및 이들의 조합으로부터 선택된다.
- [0117] 용매 또는 용매의 조합 중 (하나 이상의 선택적인 성분을 갖는) 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 양은, 하나 이상의 방식, 예컨대 조성물 내의 성분(들)의 고체 백분율(wt), 또는 조성물 내의 고체 성분의 몰량으로 기술될 수 있다.
- [0118] 예를 들어, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 스톡 조성물은 적어도 약 0.00001%(wt), 적어도 약 5%(wt)의 농도로, 예를 들어 0.00001%(wt) 내지 약 50%(wt) 범위의 양으로 용매 중에 용해될 수 있다.
- [0119] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 스톡 조성물의 양은 단량체 함유 조성물 또는 단량체를 형성할 수 있는 조성물에 첨가되어 단량체의 중합을 억제하는데 효과적인 농도로 중합방지제를 제공할 수 있다.
- [0120] 질소- 및 산소-함유 방향족에 의해 중합이 억제되는 중합성 단량체는 비닐 또는 에틸렌계 불포화기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 성분 및 임의의 선택적 성분은 다음의 중합성 단량체 중 하나 이상을 포함하는 조성물에 첨가될 수 있다: 아크롤레인, 아크릴산, 아크릴로니트릴, 알킬화 스티렌, 부타디엔, 클로로프렌, 디비닐벤젠, 에틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프렌, 메타크릴산, 메틸 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, α -메틸스티렌, 메타크릴로니트릴, 스티렌, 스티렌 설폰산, 비닐 아세테이트, 비닐톨루엔, 및 비닐피리딘.
- [0121] 중합성 단량체는 화합물들의 미정제 혼합물, 화합물들의 반정제 혼합물, 또는 화합물들의 완전히 정제된 혼합물 중에 존재할 수 있다. 예를 들어, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 중합성 단량체 및 중합성 단량체와 상이한 하나 이상의 다른 성분을 포함하는 공정 스트림에 첨가될 수 있다. 방법에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 증류와 같은 처리 단계 전, 도중 또는 후(또는 이들의 조합)에 첨가될 수 있으며, 여기서 조성물 내의 화합물은 서로 분리된다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 처리 시스템의 임의의 하나 이상의 단계에서 단량체의 중합을 억제할 수 있으므로 장비의 파울링을 감소시키거나 방지할 수 있다.
- [0122] 대안적으로, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 스티렌의 전구체인 에틸 벤젠과 같은 중합성 단량체(예를 들어, 단량체 전구체)로 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 공정 스트림에 첨가될 수 있다. 예를 들어, 실시형태에서, 조성물은 원치 않는 부산물로서 중합성 단량체를 형성할 수 있는 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 상황에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 존재는 단량체가 부산물로 형성되는 경우 단량체의 중합을 억제할 수 있으므로 장비의 파울링을 감소시키거나 방지할 수 있다.
- [0123] 실시 양태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 단량체 중합을 억제하기에 효과적인 원하는 농도로 단량체 함유 조성물 또는 중합성 단량체를 형성할 수 있는 화합물을 포함하는 조성물에 도입된다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하나 이상의 중합성 단량체 또는 중합성 단량체를 형성할 수 있는 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물에 첨가될 수 있다. 단량체(들) 및/또는 단량체 형성 화합물(들)은 조성물 내에 임의의 농도, 예컨대 매우 소량(ppm)으로 존재하거나, 또는 단량체(들) 및/또는 단량체 형성 화합물(들)은 조성물 내에 벌크 양(예를 들어, 50%(wt) 이상)으로 존재할 수 있다. 예시적인 범위는 약 5 ppm, 약 20 ppm, 약 50 ppm, 또는 약 100 ppm(0.1%) 내지 약 10%(wt), 약 25%(wt), 약 50%(wt), 또는 약 75%(wt) 중 임의의 하나이다. 일부 실시 양태에서, 중합성 단량체 농도는 약 50 ppm 내지 약 200 ppm 범위이다.
- [0124] 단량체(들) 및/또는 단량체 형성 화합물(들)을 포함하는 조성물 내의 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 양은 단량체/화합물 유형, 조성물 내의 단량체/화합물의 양, 단량체/화합물을 갖는 조성물의 유형, 조성물에 대한 임의의 가공, 처리 또는 저장 조건, 및 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제와 상이하고 조성물에 첨가되는 임의의 하나 이상의 선택적 화합물의 존재에 따라 선택될 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 원하는 수준의 중합 억제를 제공하는 양으로 조성물 중에 첨가될 수 있다.
- [0125] 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 적어도 약 0.10 ppm, 예컨대 약 0.10 ppm 내지 약 50,000 ppm 범위, 약 0.10 ppm 내지 약 25,000 ppm, 약 0.10 ppm 내지 약 10,000 ppm, 약 25 ppm 내지 약 5,000 ppm, 약 25 ppm 내지 약 2,500 ppm, 약 50 ppm 내지 약 1,000 ppm, 약 50 ppm 내지 약 1,000 ppm, 약 75 내지 약 500 ppm, 약 100 내지 300 ppm, 약 125 내지 약 275 ppm, 또는 약 150 내지 약 250 ppm 범위의 양으로 사용될 수 있다.

- [0126] 일부 실시 양태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 중합성 단량체 함유 조성물이 질소- 및 산소-함유 방향족, 예를 들어 니트록사이드기 함유 중합 억제제(예를 들어, HTEMPO, 등)와 상이한 중합 억제제로 처리되기 전 또는 후에 사용된다. 일부 실시 양태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 조성물이 니트록사이드 함유 중합 억제제로 처리된 후에 중합성 단량체 조성물에 첨가되고, 억제제는 적어도 실질적으로 소모되거나 아니면 그의 억제제 활성의 적어도 대부분을 소실한다. 예를 들어, 니트록사이드 함유 중합 억제제는 첫 번째 시점에서 단량체 함유 조성물에 첨가될 수 있고, 이어서 조성물은 중합체의 형성 및/또는 억제제의 존재의 임의의 증가를 결정하기 위해 모니터링될 수 있으며, 중합체 형성의 증가 또는 억제제의 감소가 있는 경우, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 중합 억제를 유지하기 위해 두 번째 시점에서 첨가될 수 있다.
- [0127] 다른 실시 양태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 첫 번째 시점에서 단량체 함유 조성물에 첨가될 수 있으며, 이어서 질소- 및 산소-함유 방향족과 상이한 중합 억제제에 유용한 하나 이상의 다른 화합물이 하나 이상의 이후 시점(들)(예를 들어, 제2, 제3 시점, 등)에서 조성물에 첨가될 수 있다.
- [0128] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 임의의 하나 이상의 상이한 방식, 예를 들어 중합방지제의 단일 용량 첨가, 연속식 첨가, 반-연속식 첨가, 간헐적 첨가, 또는 이들 방법의 임의의 조합으로 중합성 단량체 조성물에 첨가될 수 있다. 연속식 첨가에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 일정하거나 가변적인 속도로 첨가될 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 첨가 방식 또는 방식들은 중합성 단량체 함유 조성물 및 그의 저장, 가공 또는 다르게는 처리되는 방법에 기초하여 선택될 수 있다. 예를 들어, 중합성 단량체 또는 중합성 단량체를 형성할 수 있는 화합물의 이동 및 분리를 수반하는 공정 스트림에서, 증류 장치와 같은 다른 구성요소로부터, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 지속적으로 도입되는 새로운 단량체 또는 단량체 전구체를 설명하기 위해 연속 또는 반연속 방식으로 첨가될 수 있다.
- [0129] 용어 "파울링"은 스트림 중에서 불용성으로 되고/되거나 스트림으로부터 침전되어 장비가 동작하는 조건 하에서 장비에 침착되는 중합체, 프리폴리머, 올리고머 및/또는 기타 다른 물질의 형성을 지칭한다. 결과적으로, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 이러한 형성을 방지하거나 감소시키기 때문에 "파울링방지제(antifoulant)"로 지칭될 수 있다.
- [0130] 선택적으로, 중합을 억제하기 위한 본 발명의 조성물의 능력은 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하지 않거나 비교 화합물을 포함하는 조성물과 관련하여 기술될 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 효과는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하지 않거나 본 개시내용의 것과 상이한 화학 물질을 갖는 중합방지제를 사용하는 것과 비교하여, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 조성물의 존재 하에 시간의 경과에 따라 단량체(예를 들어, 스티렌) 조성물 중에서의 중합체(예를 들어, 폴리스티렌)의 형성을 측정함으로써 이해될 수 있다. 다양한 질소- 및 산소-함유 방향족 화합물의 유리한 중합방지 효과는 본 개시내용의 실시예와 표 1 및 2에 나타난 데이터(예를 들어, N,N-비스(2-하이드록시-2-페닐에틸)-*p*-아미노페놀(BHPEAP), N,N-비스[3-(2-에틸부톡시)-2-하이드록시프로필]-*p*-아미노페놀(BEBHPAP), 및 N,N-비스(3-부톡시-2-하이드록시프로필)-*p*-아미노페놀(BBHPAP)의 중합방지 효과에 대해)를 참조하여 예시된다. 이들 실시예에서, 스티렌 및 중합방지제의 용액이 제조되었다. 중합은 120°C에서 진행되도록 하였고, 최대 2시간 동안 매 20분마다 샘플을 열로부터 제거하고 샘플을 얼음 위에 놓아 반응을 켜었다. 중합체 농도를 측정하고 중량 백분율로 보고하였다.
- [0131] 예를 들어, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 갖는 본 개시내용의 조성물은 동일한 조건 하에 질소- 및 산소-함유 방향족 이외의 것(예를 들어, 디-부틸-1,4-벤조퀴논)을 갖는 조성물과 비교하여 50 % 초과, 60 % 초과, 70 % 초과, 80 % 초과, 85 % 초과, 90 % 초과, 92.5 % 초과, 95 % 초과, 또는 97 % 초과만큼 단량체의 중합을 억제할 수 있다.
- [0132] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 중합성 단량체를 함유하는 조성물 및 공정과 관련되고 단량체 중합에 의해 파울링될 수 있는 "공정 장비", 예를 들어 반응기, 반응기 베드, 파이프, 밸브, 증류 칼럼, 트레이, 콘덴서, 열교환기, 압축기, 팬, 임펠러, 펌프, 재순환기, 인터쿨러, 센서, 등과 함께 사용될 수 있다. 이러한 용어는 또한 하나 초과의 구성요소가 "시스템"의 일부인 이러한 구성요소들의 세트를 포함한다.
- [0133] 하나의 바람직한 사용 방법에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 및 용매(예를 들어, 글리콜)를 갖는 본 개시내용의 조성물은 스티렌과 같은 비닐계 단량체를 분리 및 정제하는 데 사용되는 증류탑을 포함하는 공정과 함께 사용된다. 예를 들어, 당업계에 공지된 공정에서, 에틸벤젠은 스티렌의 형성을 초래하는 촉매적 탈수소화 반응을 겪을 수 있다. 스티렌을 함유하는 반응 생성물은 또한 다른 화합물, 예를 들어 톨루엔 및 벤젠과 같은 방향족, 미반응 에틸벤젠, 및 중합체와 같은 다른 물질을 함유한다. 이러한 화합물들의 혼합물은 일반적으로 하

나 이상의 증류탑을 사용하여 분별 증류된다. 전형적으로, 증류탑에서 성분들의 분리를 돕기 위해 열이 사용된다. 증류에 이어서, 분별된 성분들은 더 높은 순도를 갖는 순수한 생성물 스트림으로 분리될 수 있다. 선택적으로, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 하나 이상의 이차 성분, 예를 들어 부틸화 하이드록시톨루엔(BHT) 및 *tert*-부틸카테콜(TBC)과 같은 안정화제와 함께 사용된다. 예시적인 실시 양태에서, 이러한 성분은 비닐계 단량체를 분리하고 정제하는 데 사용되는 증류탑에서 사용된다.

- [0134] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 함유 조성물은 반응 베드로부터 증류탑으로 이동하는 스트림 내에 도입될 수 있거나, 증류탑에 직접 첨가될 수 있다. 이러한 조성물은 증류탑에서 단량체 조성물을 가열하기 전에 또는 단량체 조성물을 가열하는 동안 첨가될 수 있다. 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 화합물은 증류탑에 적용되는 원하는 화합물 또는 증류물(예를 들어, 스티렌과 같은 단량체)보다 더 높은 비등점을 가지며, 증류 공정 동안에 원하는 화합물이 온도 차이로 인해 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 화합물로부터 분리된다. 실시형태에서, 관심있는 화합물과 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 사이의 비등점 차이는 약 10°C 이상, 약 15°C 이상, 약 20°C 이상, 약 25°C 이상, 약 30°C 이상, 약 35°C 이상, 약 40°C 이상, 약 45°C 이상, 또는 약 50°C 이상이다.
- [0135] 대안적으로, 또는 증류 공정 동안 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 첨가하는 것에 더하여, 조성물은 정제된 스티렌 스트림과 같은 증류 유출물 스트림에 선택적으로 또는 추가로 첨가될 수 있다. 선택적으로, 다른 중합방지제가 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 이전에 또는 그와 함께 증류 유출물 스트림에 첨가될 수 있다.
- [0136] 하나 이상의 다른 성분들과의 조합으로 선택적으로 사용되는 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 수송 및 저장 도중에 스트림을 안정화시키기 위해 불포화 단량체를 포함할 수 있는 임의의 "탄화수소 공정 스트림"과 함께 사용될 수 있다. 일부 실시 양태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 지하 저장소로부터 수득한 임의의 탄화수소 생성물, 그로부터 유도된 임의의 생성물 또는 이들의 임의의 혼합물을 지칭하는 "석유 생성물"과 함께 사용될 수 있다. 중합성 단량체는 석유 생성물에서 발견되거나 그로부터 화학적으로 유도될 수 있다. 석유 생성물의 비제한적인 예로는 원유, 환원된 원유, 미정제 증류액, 증유, 또는 역청, 수소처리 오일, 정제 오일, 열분해, 수소처리 또는 상 분리와 같은 석유 생성물 가공 처리시의 부산물, 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 액체 석유 생성물은 20°C에서 실질적으로 액체인 석유 생성물이다.
- [0137] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 내부 표면과 유체 접촉하는 석유 공정 장비 내에 배치된 임의의 석유 생성물을 지칭하는 "석유 공정 스트림"에 첨가될 수 있거나 그 안에 존재할 수 있다.
- [0138] 석유 공정 스트림은 하나 이상의 중합성 단량체를 포함할 수 있거나, 이를 부산물로서 형성할 수 있다. 공정 스트림은 선택된 접촉 기간, 예를 들어 2년 이하의 기간 동안 침강 장치(분리 장치) 또는 저장 용기 내에 배치된 석유 생성물과 같이 실질적으로 정적일 수 있다. 공정 스트림은 제1 위치에서 제2 위치로 수송되는 동안에 파이프 내에 배치된 액체 석유 생성물과 같이 실질적으로 동적일 수 있다. 일부 실시형태에서, 공정 스트림은 석유 가공 처리와 관련된 하나 이상의 추가 성분을 포함하며; 이러한 성분은 특별히 제한되지 않는다.
- [0139] "석유 공정 장비" 또는 "석유 공정 장치"는 금속을 포함하는 내부 표면을 갖고, 또한 하나 이상의 석유 생성물이 상황에 따라 추가로 결정되는 임의의 기간 동안 및 임의의 온도에서 금속과 유체 접촉하는 인공 물품을 지칭한다. 석유 공정 장비는 지하 저장소로부터 석유 생성물을 제거하거나, 하나 이상의 석유 생성물을 제1 위치에서 제2 위치로 수송하거나, 또는 하나 이상의 석유 생성물을 분리, 정제, 처리, 격리, 증류, 반응, 계량, 가열, 냉각, 또는 수용하기 위한 물품을 포함한다.
- [0140] 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 조성물은 열적으로 안정하고, 약 20°C 내지 약 400°C, 예를 들어 약 100°C 내지 400°C, 또는 약 100°C 내지 350°C, 또는 약 100°C 내지 300°C, 또는 약 100°C 내지 250°C, 또는 약 100°C 내지 200°C, 또는 약 100°C 내지 150°C의 온도에서 가공 스트림 또는 기타 중합성 단량체 함유 조성물에서 중합방지 활성을 갖는다.
- [0141] 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 포함하는 조성물은 중합성 단량체, 예를 들어 액체 석유 공정 스트림과 함께 배치식, 연속식 또는 반연속식 방식으로 조성물에 도입될 수 있다. 일부 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제(및 임의의 다른 선택적 성분)는 수동으로 도입되며; 다른 실시형태에서, 그들의 도입은 자동화된다. 실시형태에서, 선택된 단위의 시간에 걸쳐 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제의 양은 관련 공정 스트림의 가변 조성에 따라 변한다. 이러한 투여량에서의 가변성은 공정 장비 내부 표면을 주기

적으로 시험하고, 이어서 조성물의 양을 시험 결과에 기초하여 많거나 적게 조절함으로써 수동으로 수행될 수 있거나; 또는 석유 공정 장비의 내부에서 하나 이상의 조건을 모니터링하고 더 많은 조성물을 공정 스트림에 적용할 필요성을 알림으로써 자동으로 수행될 수 있다.

[0142] 일부 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 원유, 환원된 원유, 중유, 역청, 코커 충전물, 수소처리 장치 유입물, 수소처리 장치 유출물, 플래싱된 원유, 경질 순환 오일, 또는 디젤 또는 나프타 정제시설 스트림인 석유 생성물에 첨가된다. 실시형태에서, 중합방지제는 공정 장비 물품과 함께 유체 연결하여 그 내부에 배치된 공정 스트림의 가공을 용이하게 하는데 사용되는 파이프 및 연관된 기반 시설을 비롯하여, 원유, 환원된 원유, 조 증류물, 중유, 역청, 코커 충전물, 플래싱된 원유, 경질 순환 오일, 또는 디젤 또는 나프타 정제 시설 스트림 중 하나 이상의 수집, 가공, 수송, 또는 저장과 통상적으로 관련된 석유 공정 장비에 첨가된다.

[0143] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제 및 임의의 다른 선택적 성분으로 처리된 중합성 단량체 함유 조성물을 수용하는 장비는 장비의 내부 표면의 파울링을 감소시키거나 제거할 수 있다. 실시형태에서, 파울링은 동일한 기간에 걸쳐, 미처리된 조성물 내에 보유된 고체와 비교하여, 처리된 조성물 내에 보유된 고체의 상대적인 증가로서 측정된다. 실시형태에서, 파울링은, 대응하는 미처리된 공정 스트림과 공정 장비의 동일한 접촉 기간에 대하여, 관련된 공정 장비 물품에서의 처리된 공정 스트림의 선택된 접촉 기간으로부터 발생하는 침전물의 중량 또는 부피의 상대적인 감소로서 측정된다. 다르게 말하면, 파울링의 감소는, 동일한 기간에 걸쳐 침착되거나 미처리된 공정 스트림으로부터 침전된 고체의 중량 또는 부피와 비교할 때, 선택된 기간에 걸쳐 처리된 공정 스트림과 접촉된 공정 장비에 침착되거나 그로부터 침전된 고체의 측정된 중량 또는 부피의 상대적인 감소이다.

[0144] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 또한 일차 분별화 공정, 경질 유분 분별화, 비-방향족 할로겐화된 비닐 분별화 및 안정화, 공정 가스 압축, 희석 증기 시스템, 가성탑, 급냉수탑, 급냉수 분리 장치(열분해 가솔린), 부타디엔 추출, 프로판 수소이탈, 디젤 및 휘발유 연료 안정화, 올레핀 복분해, 스티렌 정제, 하이드록시 탄화수소 정제, 수송 및 저장 중의 비닐계 단량체의 안정화에서 원치 않는 중합 및 공정 장비의 파울링을 방지할 수 있거나, 또는 에틸렌계 불포화 종을 포함하는 수지 및 조성물의 중합을 지연시킬 수 있다.

[0145] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 공정의 임의의 주어진 지점 및 하나 이상의 위치에서 첨가될 수 있다. 예를 들어, 중합방지제 조성물은 단계간 냉각기 또는 압축기 또는 중간 냉각기 또는 압축기의 상류에 직접 첨가될 수 있다. 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 파울링 방지 또는 감소가 필요한 경우 공정 장비에 연속적으로 또는 간헐적으로 첨가될 수 있다.

[0146] 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제는 임의의 적절한 방법에 의해 원하는 시스템에 도입될 수 있다. 예를 들어, 그것은 순수 용액 또는 희석 용액으로 첨가될 수 있다. 일부 실시형태에서, 질소- 및 산소-함유 방향족 중합방지제를 함유하는 조성물은 시스템 내의 원하는 개구 내에 또는 공정 장비 또는 공정 응축물 상에 분무, 적하, 푸어링 또는 주입되는 용액, 에멀전 또는 분산액으로 적용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 조성물은 워시오일(washoil) 또는 감온수(attemperation water)와 함께 첨가될 수 있다.

[0147] 공정 장비에 조성물을 도입한 후, 처리된 공정 장비는 조성물을 첨가하지 않은 공정 장비에서보다 장비 상에 덜 침착되는 것을 관찰할 수 있다. 파울링의 감소 또는 방지는 임의의 공지된 방법 또는 시험에 의해 평가될 수 있다. 일부 실시형태에서, 파울링의 감소 또는 방지는 파울링방지제 조성물의 존재 및 부재 하에 샘플이 걸리는데 걸리는 시간을 측정함으로써 평가할 수 있다.

[0148] **실시예 1: N,N-비스-(2-하이드록시-2-페닐에틸)-p-아미노페놀의 합성**

[0149] 다음을 3구 1L 둥근 바닥 플라스크에 채웠다: 자기 팔로워(magnetic follower), 45.396 g(815.3 mmol) 스티렌 산화물, 45.396 g(407.7 mmol) 및 142.804 g 스티렌 산화물. 2개의 마개와 콘덴서를 플라스크에 설치했다. 플라스크를 가열 블록 상에 배치한 다음 6시간 동안 교반 하에 반응 혼합물을 환류시켰다. 반응 완료 후, 용매를 제거하여 점성 겔을 얻었다. 생성물은 순도 및 구조 확인을 위해 특성화되었다.

[0150] **실시예 2: N,N-비스-(3-부톡시-2-하이드록시프로필)-p-아미노페놀**

[0151] 14.483 g(132.7 mmol)의 p-아미노페놀, 36.375 g(265.4 mmol)의 n-부틸 글리시딜 에테르를 사용하여 N,N-비스-(3-부톡시-2-하이드록시프로필)-p-아미노페놀을 합성하기 위해 실시예 1의 절차를 사용하였다. 톨루엔 대신에 부틸 글리콜을 용매로서 사용했다.

[0152] **실시예 3: QMPH 중합방지제(비교)**

[0153] 0.679 mmolal의 QMPH 농도를 갖는 스티렌 용액을 제조하였다. 억제제 제거 컬럼을 사용하여 스티렌에서 4-tert-

부틸카테콜(TBC) 안정화제를 제거했다. 용액을 24 스레드(threaded) 압력 튜브 내로 분배했다. 질소를 사용하여 용액으로부터 용존 산소를 제거했다. 스티렌의 증발을 방지하기 위해 각 튜브를 PTFE 스크류 캡으로 캡핑하였다. 각 캡은 플루오로엘라스토머(FETFE) O-링을 가졌다. 모든 튜브를 캡핑한 후, 120°C로 예열된 가열 블록 내에 튜브를 로딩함으로써 중합을 수행했다. 20분마다 블록으로부터 4개의 튜브를 취했다. 총 중합 시간은 2시간이었다. 분쇄된 얼음이 있는 수욕을 사용하여 중합 반응을 냉각하였다. 톨루엔을 사용하여 냉각된 중합체 용액을 희석한 후, 중합체 농도를 측정하여 중앙 백분율로서 보고하였다. 표 1 참조.

[0154] 실시예 4: DNBP 중합방지제(비교)

[0155] 0.679 mmolal의 DNBP 및 안정화제 없는 스티렌을 포함하는 조성물을 제조하였다. 실시예 3의 절차에 따라 분배된 용액을 중합하고 그에 따라 중합체 농도를 측정했다. 표 1 참조.

[0156] 실시예 5: N,N-비스[3-(2-에틸부톡시)-2-하이드록시프로필]-p-아미노페놀

[0157] 0.679 mmolal의 N,N-비스[3-(2-에틸부톡시)-2-하이드록시프로필]-p-아미노페놀(BEBHPAP) 및 안정화제 없는 스티렌으로 이루어진 용액을 실시예 3의 방법에 따라 제조하였다. 중합 반응 및 중합체 농도의 측정도 실시예 3의 프로토콜에 따라 수행하였다. 표 1 참조.

[0158] 실시예 6: N,N-비스(2-하이드록시-2-페닐에틸)-p-아미노페놀

[0159] 안정화제 없는 스티렌을 사용하여 0.679 mmolal의 N,N-비스(2-하이드록시-2-페닐에틸)-p-아미노페놀(BHPEAP)을 함유하는 스티렌 용액을 제조하였다. 실시예 3의 방법에 따라 중합 반응 및 중합체 농도 측정을 수행하였다. 표 1 참조.

[0160] 실시예 7: N,N-비스(3-부톡시-2-하이드록시프로필)-p-아미노페놀

[0161] 실시예 3의 절차를 사용하여, N,N-비스(3-부톡시-2-하이드록시프로필)-p-아미노페놀(BBHPAP)의 중합방지 활성이 스티렌의 안정화제 없는 용액 - 이 구조의 농도는 0.679 mmolal임 - 을 사용하여 시험되었다. 표 1 참조.

[0162] 실시예 8: 미처리된 스티렌

[0163] 스티렌으로부터 TBC를 제거한 직후, 10-mL 분취량의 상기 스티렌을 전술한 압력 튜브의 각각에 충전하였다. 용존 산소를 용액으로부터 퍼징한 후, 중합 반응 및 중합체 분석을 실시예 1에서의 절차에 따라 수행하였다.

표 1

표 1:

시간	0.679 mmolal QMPH	0.679 mmolal DNBP	0.679 mmolal BEBHPAP	0.679 mmolal BHPEAP	0.679 mmolal BBHPAP
0	0	0	0	0	0
20	0.226	0.0290	0.0377	0.0174	0.0210
40	0.436	0.0599	0.0398	0.0196	0.0240
60	0.792	0.144	0.0456	0.0254	0.0306
80	0.949	0.396	0.0464	0.0324	0.0326
100	1.48	0.567	0.0510	0.0362	0.0399
120	2.03	0.832	0.0552	0.0418	0.0440

[0165] 실시예 9: N,N-비스(2-하이드록시-2-페닐에틸)-p-아미노페놀 중합방지제

[0166] 0.33 mmolal의 N,N-비스(2-하이드록시-2-페닐에틸)-p-아미노페놀(BHPEAP) 및 안정화제 없는 스티렌으로 이루어진 용액을 실시예 3의 방법에 따라 제조하였다. 그러나, 용존 산소를 제거하지 않고 용액을 사용하였다. 중합 반응 및 중합체 농도의 측정도 실시예 3의 프로토콜에 따라 수행하였다. 표 2 참조.

[0167] 실시예 10: QMPH 중합방지제(비교)

[0168] 0.33 mmolal의 DNBP 및 안정화제 없는 스티렌을 포함하는 조성물을 제조하였다. 실시예 8에서와 같이, 용존 산소를 제거하지 않고 용액을 사용하였다. 그 후, 실시예 3의 절차에 따라 분배된 용액을 중합하고 그에 따라 중합체 농도를 측정했다. 표 2 참조.

[0169] 실시예 11: DNBP 중합방지제(비교)

[0170] 0.33 mmol/l의 DNBP 및 안정화제 없는 스티렌을 포함하는 조성물을 제조하였다. 실시예 8의 절차에 따라 분배된 용액을 중합하고 그에 따라 중합체 농도를 측정했다. 표 2 참조.

표 2

표 2

시간 (분)	0.33 mmol. BHPEAP	0.33 mmol. QMPH	0.33 mmol. DNBP
0	0	0	0
20	0.0191	0.625	0.0725
40	0.0367	2.95	0.959
60	0.0738	6.97	4.59
80	2.38	10.3	7.46
100	6.40	14.4	10.9
120	9.29	18.2	14.2

[0171]

[0172] 결과는 또한 도면에도 예시된다.

도면

도면1

