I374131

公告本

# 發明專利說明書

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號：94132709

※ 申請日期：94.9.16　※IPC 分類：C07C 39/04, C08F 2/40, 10/02

## 一、發明名稱：（中文/英文）

磺化苯酚伴隨硝基苯酚作為聚合反應抑制劑

SULFONATED PHENOLS WITH NITROPHENOLS AS POLYMERIZATION INHIBITORS

## 二、申 請 人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）

美商科聚亞公司

CHEMTURA CORPORATION

代表人：（中文/英文）

貝瑞 J 夏曼

SHAINMAN, BARRY J.

住居所或營業所地址：（中文/英文）

美國康乃迪克州米都伯瑞市班森路199號

LEGAL DEPARTMENT 199 BENSON ROAD MIDDLEBURY, CT 06749, U.S.A.

國　籍：（中文/英文）

美國　U.S.A.

三、發明人：(共 5 人)

姓　名：(中文/英文)

1. 維蘭　科索惟
KOSOVER, VILEN
2. 約瑟斯　R　法賓
FABIAN, JESUS R.
3. 艾斯維　里帕
LIPPAI, ISTVAN
4. 布里奇特　班奇
BENAGE, BRIGITTE
5. 格拉德　J　亞伯魯斯卡多
ABRUSCATO, GERALD J.

國　籍：(中文/英文)

1. 美國　U.S.A.
2. 秘魯　PERU
3. 匈牙利　HUNGARY
4. 美國　U.S.A.
5. 美國　U.S.A.

## 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2004年09月28日；60/614,378
2. 美國；2004年11月29日；60/631,241
3. 美國；2005年06月29日；11/172,517

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.
2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料　【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料　【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關藉由在反應中添加磺化苯酚和硝基苯酚之組合的方式抑制乙烯系不飽和單體之聚合反應的方法。

【先前技術】

許多乙烯系不飽和單體在其生產、加工、處理、儲存和使用的各種階段下會發生不期望的聚合反應。聚合反應如熱聚合反應，在其純化過程中導致單體流失，也就是說：產率會降低，以及任何可能生成之瀝青使黏度增加。屆時，高黏度焦油的加工和處理需要高溫及高功率(能量成本)，以去除殘留的單體。

聚合反應也會在設備表面產生污垢，尤其在製造丙烯酸單體的情況下。由於聚合物沉積在所使用之設備內部或者設備上，使得此種聚合反應會造成生產效率下降。因而必須不時地去除這些沉積物，導致單體生產的額外損失。

已提出及使用各式各樣用於抑制乙烯系不飽和單體之未經控制和不希望發生之聚合反應的化合物。然而，這些化合物當中有許多迄今尚未能達到完全令人滿意的效果。

美國專利第2,867,672號揭示於反應槽中含苯乙烯主體液面上方蒸氣空間之表面上以液態冷凝之未受抑制苯乙烯之聚合反應可藉由在包圍該蒸氣空間之表面上噴灑一種苯乙烯聚合反應抑制劑而減到最低程度。

美國專利第4,086,147號揭示蒸餾易聚合之乙烯基芳族化合物的方法，包括在含有間-硝基-對-甲酚之聚合反應抑制

劑存在下，於一蒸餾系統中，將乙烯基芳族化合物施以高溫的步驟。

美國專利第4,468,343號揭示一種化合物以及使用該化合物避免乙烯基芳族化合物(例如苯乙烯)在加熱過程中行聚合反應的方法。該組合物包括有效量的2,6-二硝基-對-甲酚和苯二胺或4-第三-丁基兒茶酚，作爲在氧存在下之聚合反應的共抑制劑系統。

美國專利第4,670,131號揭示，在約20 ppb到1000 ppb的穩定自由基(如氮氧化物)存在下，藉由抑制烯屬化合物的聚合反應，而控制用以加工處理含烯屬化合物之有機進料流之設備污垢的方法。

美國專利第5,254,760號揭示在至少一種穩定的硝醯基化合物與至少一種芳族硝基化合物存在下，乙烯基芳香化合物(如苯乙烯)在蒸餾或純化過程中抑制聚合反應之方法。

美國專利第5,290,888號揭示一種避免過早聚合反應生成之穩定乙烯系不飽和單體或寡聚物的方法，因而將一穩定量的N-羥基取代的受阻胺加入該可聚合的單體或寡聚物中。乙烯系不飽和的單體或寡聚物包含帶有至少一個可聚合部份的乙烯基單體或寡聚物。據稱N-羥基取代的受阻胺可抑制液相和/或蒸氣相中之過早聚合反應。

美國專利第5,446,220號揭示在無氧的操作系統中抑制乙烯基芳族單體之聚合反應的方法。這些方法包括添加每百萬份單體為1到約10,000份之二硝基苯酚化合物、羥基胺化合物和苯二胺化合物之組合。較佳為使用2-第二-丁基-

4,6-二硝基苯酚或4,6-二硝基-鄰-甲酚與雙-(羥丙基)羥基胺和N,N'-二-第二-丁基-對-苯二胺的組合。

美國專利第5,545,786號揭示與一些氧結合的胺醯基抑制劑可減少乙烯基芳香單體在其製造過程中發生的過早聚合反應。亦揭示即使是少量空氣與胺醯基抑制劑結合也會導致上述單體聚合受抑制的時間大輻的拉長。

美國專利第5,932,735號揭示1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶之經選擇的衍生物可以作爲有效的抑制劑，防止丙烯酸和甲基丙烯酸、其酯類、其醯胺類、醋酸乙烯酯和丙烯腈於水存在下的過早聚合反應。

美國專利第6,143,205號揭示抑制單體過早聚合的混合物，包含(A)含乙烯基的單體，和(B)有效量之(i)0.05到4.5重量%(以混合物(B)總量為基準)的至少一種二級胺的N-氧基化合物，其α-碳上不帶有任何氫原子，和(ii)以混合物(B)的總重為基準，99.95到95.5重量之至少一種硝基化合物。

俄羅斯專利第1,027,150；1,139,722；和1,558,888號揭示，在正常操作條件下(真實抑制劑)降低聚合物生成的方法，但是在緊急狀況下停止供應進料時無法保護這個系統，即沒有阻滯效應。

【發明內容】

根據本發明，頃發現含有磺化苯酚的抑制劑系統當和硝基苯酚(如2,4-二硝基-鄰-第二-丁基苯酚(DNBP))併用時爲優異的抑制劑及阻滯劑，防止乙烯系不飽和單體(尤其是

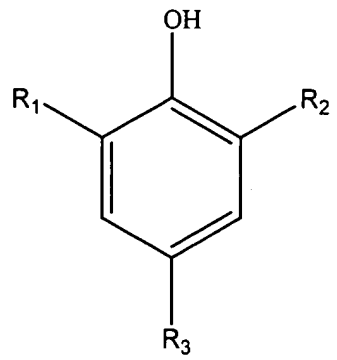
乙烯基芳香化合物)的聚合作用。視情況，該抑制劑系統可與硝醯基自由基型化合物或亞硝基苯胺及胺併用。

本發明之一優點在於磺化苯酚能夠在DNBP的生產過程中獲得。因爲DNBP為所請求的抑制劑摻合物中的較佳第二個組分，這兩個組份可在相同製程中製得。因此，其製備方法可以簡化成在同一個製程中，相同位置處同時製得這兩種組份。此一方法的經濟效益在於產品可以用現有方法以低成本製造，不需要大成本的投資。從客戶的觀點來看，經濟效益在於生產成本低(價格低)和且所請求之抑制劑摻合物的較佳性能。後者導致低的抑制劑使用量和聚合物製造少。

因此本發明的一目的在於開發出高效且廉價之具有優異抑制和阻滯能力的聚合反應抑制劑。

此目的和其他目的可藉由本發明而達成，其係有關一種抑制乙烯系不飽和單體之過早聚合反應和聚合物生長的方法，包括於該單體中添加有效量之以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚：




其中

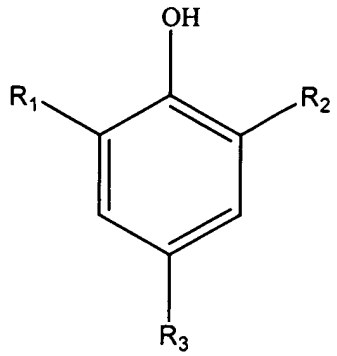
(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$係獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；及

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚。

一較佳具體實施例中，本發明係有關一種抑制乙烯系不飽和單體之過早聚合反應和聚合物生長的方法，包括於該單體中添加有效量之以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚：




其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$係獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚；

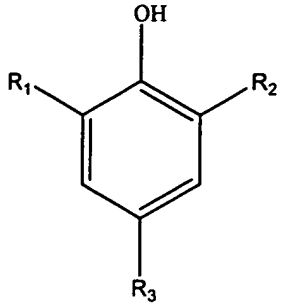
(C)至少一種選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑；以及

(D)至少一種胺。

另一態樣中，本發明係有關包含以下組合的組合物：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯

酚：




其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$係獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚；

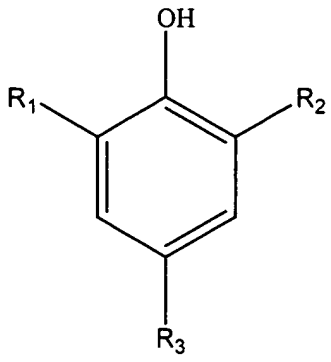
(C)至少一種選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑；以及

(D)至少一種胺。

【實施方式】

如上所述，本發明係有關一種抑制系統，包含以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚：



其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$係獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；及

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚。

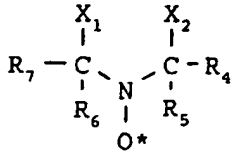
一較佳具體實施例中，該抑制劑系統進一步包含至少一種胺和至少一種額外之選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑。

$R_2$爲烴基時，較佳爲含1到50個碳原子的直鏈或支鏈的烷基或烯基，較佳是含1到18個碳原子者，包括但不限於甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基，以及前述基團的異構物(例如異丙基，第二-丁基，新戊基等)等等；或者是環烷基，如環戊基、環己基、環庚基、環辛基及環十二烷基。

可用於本發明實施中的硝基苯酚包括但不限於2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-第二-丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、間-硝基-對-甲酚、2,6-二硝基-對-甲酚等等。以2,4-二硝基-6-第二丁基苯酚較

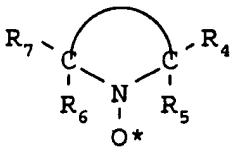
佳。

當本發明的抑制系統包括為硝醯基化合物的額外抑制劑時，此硝醯基化合物較佳為安定的受阻硝醯基化合物，其結構式如下：



其中$R_4$和$R_7$獨立選自由氫、烷基和雜原子取代之烷基組成的組群，而$R_5$和$R_6$獨立選自由烷基和雜原子取代之烷基組成的組群；且$X_1$與$X_2$為(1)獨立選自由鹵素、氰基、$COOR_7$、-S-$COR_7$、-O$COR_7$(其中$R_7$爲烷基或芳基)、醯胺基、-S-$C_6H_5$、羰基、烯基或含1到15個碳原子的烷基組成的組群，或者(2)與氮一起形成環狀結構。

一尤佳具體實施例中，此穩定的受阻硝醯基化合物具有結構式如下：



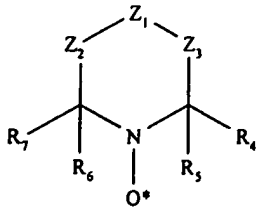
其中$R_4$和$R_7$獨立選自由氫、烷基和雜原子取代之烷基組成的組群，而$R_5$和$R_6$獨立選自由烷基和雜原子取代之烷基組成的組群，基團：



代表形成五員、六員或七員雜環所必需的原子。

因此，可用於本發明實施中若干類型之一的環狀氮氧化

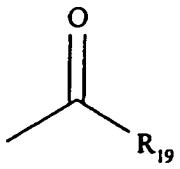
物可用下面的結構式表示：



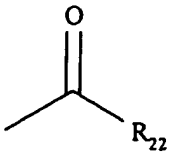
其中$Z_1$、$Z_2$和$Z_3$獨立選自由氧、硫、二級胺、三級胺、各種氧化態的磷和取代或未取代的碳原子，例如$>CH_2$，$>CHCH_3$，$>C=O$，$>C(CH_3)_2$，$>CHBr$，$>CHCl$，$>CHI$，$>CHF$，$>CHOH$，$>CHCN$，$>C(OH)CN$，$>CHCOOH$，$>CHCOOCH_3$，$>CHCOOC_2H_5$，$>C(OH)COOC_2H_5$，$>C(OH)COOCH_3$，$>C(OH)CHOHC_2H_5$，$>CR_8OR_9$，$>CHNR_8R_9$，$>CCONR_8R_9$，$>C=NOH$，$>C=CH\text{-}C_6H_5$，$>CF_2$，$>CCl_2$，$>CBr_2$，$>CI_2$，$>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$等組成的組群，此處$R_8$和$R_9$獨立選自由氫、烷基、芳基及醯基組成的組群；而$R_{13}$、$R_{14}$和$R_{15}$獨立選自由未共用電子、烷基、芳基、=O、$OR_{16}$和$NR_{17}R_{18}$組成的組群，其中$R_{16}$、$R_{17}$和$R_{18}$獨立選自由氫、烷基和芳基組成的組群。$R_8$及/或$R_9$爲烷基時，較好爲低碳烷基(即含有1到5個碳原子者，如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基和其異構物)。

$R_8$及/或$R_9$爲芳基時，較好爲6到10個碳原子的芳基，例如苯基或萘基，其另外可以經不具干擾性的取代基(例如低碳烷基、鹵素等等)所取代。

$R_8$及/或$R_9$爲醯基時，較好爲具有如下結構之醯基：

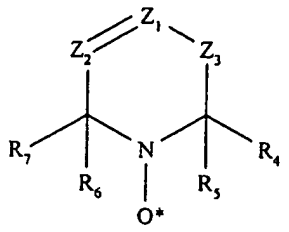


其中$R_{19}$爲烷基、芳基、$OR_{20}$或$NR_{20}R_{21}$，且其中$R_{20}$和$R_{21}$爲烷基、芳基或



其中$R_{22}$爲烷基或芳基。當$R_{19}$、$R_{20}$、$R_{21}$或$R_{22}$爲烷基時，其等較佳如上所述為具有1到15個碳原子的烷基，更佳為具有1到5個碳原子的低碳烷基。其中$R_{19}$、$R_{20}$、$R_{21}$或$R_{22}$爲芳基時，較佳如上所述為具有6到10個碳原子的芳基。

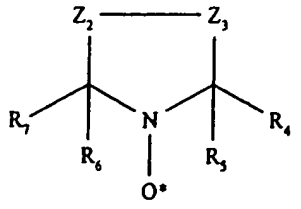
可用於本發明實施中若干類型之另一類的氮氧化物可用下列結構式代表：



其中$Z_1$和$Z_2$可相同或不同且為氮原子或經取代或未經取代的碳原子，如=C(H)-，$=C(CH_3)$-，=C(COOH)-，$=C(COOCH_3)$-，$=C(COOC_2H_5)$-，=C(OH)-，=C(CN)-，$=C(NR_8R_9)$，$=C(CONR_8R_9)$-等等，且其中$Z_3$、$R_8$和$R_9$係如上所述。

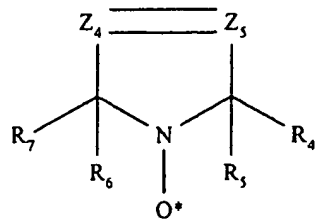
可用於本發明實施中的環狀氮氧化物也可衍生自五員

環。這類化合物結構如下：



其中$Z_2$和$Z_3$可相同或不同且為硫、氧、二級胺、三級胺、各種氧化態的磷或經取代或未經取代的碳原子，如$>CH_2$，$>CHCH_3$，$>C=O$，$>C(CH_3)_2$，$>CHBr$，$>CHCl$，$>CHI$，$>CHF$，$>CHOH$，$>CHCN$，$>C(OH)CN$，$>CHCOOH$，$>CHCOOCH_3$，$>CHCOOC_2H_5$，$>C(OH)COOC_2H_5$，$>C(OH)COOCH_3$，$>C(OH)CHOHC_2H_5$，$>CR_8OR_9$，$>CHNR_8R_9$，$>CCONR_8R_9$，$>C=NOH$，$>C=CH-C_6H_5$，$CF_2$，$CCl_2$，$CBr_2$，$CI_2$，$>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$等等，其中數個R基係如上所述。

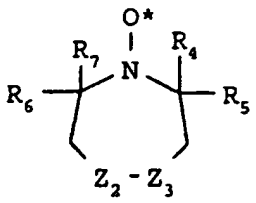
實施本發明所用的環狀氮氧化物也可具如下結構：



其中$Z_4$和$Z_5$可相同或不同且為氮或經取代或未經取代的碳原子，如$=C(H)-$，$=C(CH_3)-$，$=C(COOH)-$，$=C(COOCH_3)-$，$=C(COOC_2H_5)-$，$=C(OH)-$，$=C(CN)-$，$=C(NR_8R_9)-$，$=C(CONR_8R_9)-$等等，其中$R_8$和$R_9$如上所述。

可用於本發明實施中之另一類型的環狀氮氧化物具有如

下結構式：



其中$Z_2$和$Z_3$可相同或不同且為硫、氧、二級胺、三級胺或經取代或未經取代的碳原子，如$>CH_2$，$>CHCH_3$，>C=O，$>C(CH_3)_2$，>CHBr，>CHCl，>CHI，>CHF，>CHOH，>CHCN，>C(OH)CN，>CHCOOH，$>CHCOOCH_3$，$>CHCOOC_2H_5$，$>C(OH)COOC_2H_5$，$>C(OH)COOCH_3$，$>C(OH)CHOHC_2H_5$，$>CHNR_8R_9$，$>CCONR_8R_9$，$>CR_8OR_9$，>C=NOH，$>C=CH-C_6H_5$，$CF_2$，$CCl_2$，$CBr_2$，$CI_2$，$>CR_8PR_{13}R_{14}R_{15}$等等，其中數個R基係如上所述。

再者，在同一個分子中可以有兩個或兩個以上硝醯基，如美國專利第5,254,760號(該案以引用的方式併入本文中)所揭示，透過一連接基團E，以一或多個Z型態基團連接。

如前所述，對於以上所有的硝醯基結構而言，$R_4$和$R_7$獨立選自由氫、烷基和雜原子取代的烷基組成的組群；而$R_5$和$R_6$獨立選自由烷基和雜原子取代之烷基所組成的組群。烷基(或雜原子取代的烷基)$R_4$到$R_7$可為相同或不同者，較佳為包含1到15個碳原子，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基等等及其異構物，例如第三-丁基，2-乙基己基等等。更好$R_4$到$R_7$獨立選

自1到5個碳原子之低碳烷基(或雜原子取代的低碳烷基)(例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基以及其異構物)。當雜原子取代基存在時，其等可以包含例如鹵素、氧、硫、氮等等。最好所有的$R_4$到$R_7$爲甲基。

本發明實施中，可與氫供體或電子受體化合物組合使用之適宜氮氧化物自由基化合物實例包括(但不限於)：

N,N-二-第三丁基氮氧化物；

N,N-二-第三戊基氮氧化物；

N-第三丁基-2-甲基-1-苯基-丙基氮氧化物；

N-第三丁基-1-二乙基膦醯基-2,2-二甲基丙基氮氧化物；

2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-氧代-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-二甲胺基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-乙醯基氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-胺基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

2,2,4,4-四甲基-1-氧雜-3-氮雜環戊基-3-氧基；

2,2,4,4-四甲基-1-氧雜-3-吡咯啉基-1-氧基-3-羧酸；

2,2,3,3,5,5,6,6-八甲基-1,4-二氮雜環己基-1,4-二氧基；

4-溴-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-氯-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-碘-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-氟-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-氰基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羰甲氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羰乙氧基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-氰基-4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-甲基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羰乙氧基-4-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-羥基-4-(1-羥丙基)-2,2,6,6-四甲基-哌啶基氧基；

4-甲基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

4-羧基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

4-羰甲氧基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

4-羰乙氧基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

4-胺基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

4-醯胺基-2,2,6,6-四甲基-1,2,5,6-四氫吡啶-1-氧基；

3,4-二酮基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-酮基-4-肟基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-酮基-4-亞苄基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-酮基-4,4-二溴-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

2,2,3,3,5,5-六甲基吡咯烷基氧基；

3-羧醯亞胺基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-肟基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-羥基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-氰基-3-羥基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-羰甲氧基-3-羥基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

3-羰乙氧基-3-羥基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷基氧基；

2,2,5,5-四甲基-3-羧醯胺基-2,5-二氫吡咯-1-氧基；

2,2,5,5-四甲基-3-胺基-2,5-二氫吡咯-1-氧基；

2,2,5,5-四甲基-3-羰乙氧基-2,5-二氫吡咯-1-氧基；

2,2,5,5-四甲基-3-氰基-2,5-二氫吡咯-1-氧基；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁基丙二酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)鄰苯二甲酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)間苯二甲酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)對苯二甲酸酯；

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氫對苯二甲酸酯；

N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二醯胺；

N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-己內醯胺；

N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)-十二烷基琥珀醯亞胺；

2,4,6-參-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪；

4,4'-伸乙基雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)；等等。

本文所用簡寫TEMPO代表2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基。因此，4-胺基-TEMPO為4-胺基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基；4-羥基-TEMPO為4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基

氧基(亦為業者已知的HTEMPO)；4-氧代-TEMPO為4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基氧基等等。

實施本發明所用的一種組合較佳爲4-胺基-TEMPO、4-氧代-TEMPO，4-羥基-TEMPO或者TEMPO。

也可使用上述兩種或者兩種以上的摻合物，例如4-胺基-TEMPO和4-氧代-TEMPO。

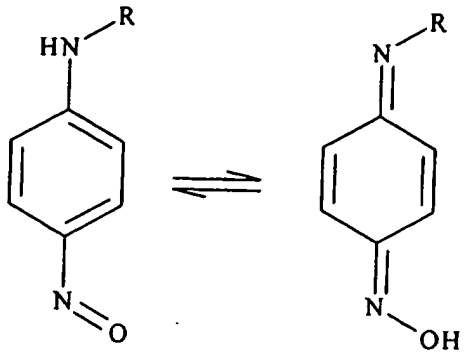
這些穩定的氮氧化物自由基化合物可以用已知的方法製備(例如參見美國專利第3,163,677；3,334,103；3,372,182；3,422,144；3,494,930；3,502,692；3,873,564；3,966,711；和4,665,185；此等專利以引用的方式併入本文中)。該等可以在大的範圍溫度下使用，然而使用本發明方法穩定之乙烯系不飽和單體的蒸餾溫度範圍通常爲約60℃到約180℃，較佳為約70℃至約165℃，尤佳為約80℃至約150℃。這種蒸餾一般在絕對壓力為約10到1,200毫米汞柱下進行。

當本發明的抑制系統包含一額外為亞硝基苯胺的抑制劑時，其可為N-亞硝基苯胺或C-亞硝基苯胺。亞硝基苯胺較好為C-亞硝基苯胺。

C-亞硝基苯胺化合物可以芳族胺的C-亞硝化作用所使用的任何典型方式，自相應的苯胺進行C-亞硝化反應而製備。例如，用冷的亞硝酸與胺反應得到N-亞硝基化合物，再於過量的鹽酸作用下重排得到對-亞硝基苯胺。在一些例子中，無水條件及過量的鹽酸存在下，於甲醇溶液中進行此反應可以一步驟完成亞硝化和重排反應而更加方便。

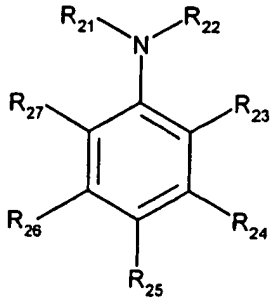
此一流程描述於美國專利第2,046,356號中。

熟習本技藝人士將會注意到，亞硝基苯胺衍生物據了解會互變異構化為醌亞胺肟的衍生物，即



例如參見Sidgwick, N.V.所著之*氮的有機化學*，第三版(Clarendon出版社，牛津)，1966。因此，這兩種形式都會存在，尤其在高溫的溶液中，且可預望有助於這些化合物的抑制活性。

本發明實施中所用的亞硝基苯胺較佳具有以下之結構：



其中

$R_{21}$和$R_{22}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷氧基、亞硝基及磺醯基所組成的組群，或者$R_{21}$和$R_{22}$可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環基的環狀環；

$R_{23}$到$R_{27}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷

氧基、醯氧基、$NR_{28}(R_{29})$、硝基、亞硝基、鹵素和磺醯基組成的組群，或者任兩個相鄰的R基可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環基的環狀環，但條件為$R_{23}$到$R_{27}$基中至少一個為亞硝基；且

$R_{28}$和$R_{29}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基及亞硝基組成的組群。較好$R_{28}$爲氫且$R_{29}$爲烷基。

當本發明的抑制系統包含一為胺的額外抑制劑時，此胺可爲一級胺、二級胺或三級胺，並且可以包含烷基、芳基或其組合。這類胺包括(但不限於)α-萘胺、硫代二芳基胺、對-苯二胺、鄰-苯二胺、2,4-二胺基二苯胺、環己基萘胺、聚丁胺、甲基苯胺、二苯基-對-苯二胺、苯基-β-萘胺、異丙氧基二苯基胺、3-羥基丁醛-α-萘胺、對稱的二-β-萘基-對-苯二胺、三甲基二氫喹啉、二甲苯基胺、苯基-α-萘胺、苯基-β-萘胺、二胺基苯酚、4-環己基胺基苯酚、對-胺基苯酚、鄰-胺基苯酚、5-胺基-2-羥基甲苯等等。

乙烯系不飽和單體(其過早的聚合反應和聚合物的生長為本發明之一目的)可為任何單體，其於製造、儲藏及/或銷售期間之非所欲聚合反應及/或聚合物的生成是一個問題。可藉本發明有利實施的這些單體爲苯乙烯、α-甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、聚乙烯苯、烷基化的苯乙烯、2-乙烯基吡啶、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙酸乙酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、丁二烯、氯丁二烯、異戊二烯等等。

乙烯系不飽和單體未必因抑制劑的存在而可無限期的穩定，尤其是在單體於蒸餾中被加熱時，但只要滿足下列條件這些單體就可被視為穩定：A)靜態系統中，聚合反應及/或聚合物生長開始之前，可測量出加熱時間有增加的情況；B)動態系統中，恆溫下製得之聚合物的量長時間保持不變；及/或C)聚合物生長的速率明顯低於當不存在生長抑制系統時。

熟習本技藝人士將可瞭解，若需要，本發明實施中也可以使用自由基清除劑。如美國專利第5,545,782和5,545,786號所揭示，可添加空氣或$O_2$，如同美國專利第5,254,760號所揭示，可添加芳族硝基化合物，具有至少有一個可轉移氫的二雜原子取代的苯化合物，例如醌衍生物如歐洲專利申請案0 765 856 A1中揭示的氫喹啉的單甲基醚，WO 98/25872中揭示的鐵化合物，以及其他的抑制劑，例如酚醛塑料和某些本技藝人士習知的無機鹽。

聚合反應抑制劑可以任何傳統的方式加入待保護的單體中。例如，可以任何的適當方法，以於一合適溶劑中的濃縮溶液加入恰位於需要使用位置的上游處。此外，如果抑制組份可以有效分散的話，可以將各別的抑制組分連同投入的進料一起及/或通過個別及多數個入口點注射進蒸餾塔組中。由於在蒸餾過程中抑制劑被逐漸耗盡，在整個的蒸餾過程中，通常宜於蒸餾裝置中不斷地加入抑制劑以保持合適的抑制劑量。加入抑制劑可以是連續或者間歇式的，目的在於要保持高於所需最低抑制劑的濃度。

抑制劑的總濃度相對待抑制的單體應在約1到約2000 ppm之間，較佳為約5到約1000 ppm之間，視使用條件而定。

第一組分(A)相對第二組分(B)的比例，以兩組分的總和為基準，為約1-100重量%的A：約99-0重量%的B；較佳爲約25-75重量%的A：約75-25重量%的B；尤佳為約50-75重量%的A：約50-25重量%的B。

本發明的優點和重要特徵將參見以下實例變為更加顯而易見。

## 實例

### 實例1

在配備有機械攪拌器、熱電偶、加熱套、冷凝管和塑膠管的1升燒瓶中加入濃硫酸(280克，2.8莫耳)。酸被先加熱至40℃，並使300克的鄰-第二-丁基苯酚(OSBP)(2莫耳)以足以使系統加熱達82℃之方式快速通過塑膠管。40分鐘後，40℃的初始溫度上升達82℃。隨後，反應混合物被加熱至82℃並保溫此一溫度。添加過程歷時1小時45分鐘。在DNBP存在下，使產物(磺化的OSBP(SOSBP))被用於抑制劑的性能測試中。

### 實例2

於一連續動態再沸試驗中，測試苯乙烯抑制劑和其阻滯性質，係使用紫外光光譜儀監控高分子的形成。根據這個測試，係將抑制劑加入苯乙烯單體中，其中第三-丁基兒茶酚(TBC)則已藉由蒸餾的方式先行去除。將此苯乙烯

(180克)加入浸沒於油浴的燒瓶中。苯乙烯的溫度通常爲116℃。此測試期間，新鮮進料以3克/分鐘的速度加入燒瓶中，同時燒瓶內的物料以同樣的速率泄出。保持穩定狀態直到達平衡為止。停止進料時，中斷進料和泄料。在穩定狀態下每小時取樣一次，且停止進料時，每5-10分鐘取樣一次。

穩定5小時後，在50 ppm/100 ppm SOSBP/DNBP濃度下，測得有0.0007%的聚合物，而停止進料1.5小時後，聚合物含量爲0.024%。

**實例3**

SOSBP/NMP/DNBP在250 ppm/285 ppm/250 ppm濃度下的連續動態再沸測試於穩定階段中可獲致0.0039%的聚合物，以及停止進料2小時後得0.25%的聚合物。添加NMP(1-甲基-2-吡咯烷酮)中和酸性的SOSBP。

**實例4**

SOSBP/DNBP在250 ppm/250 ppm濃度下的連續動態再沸測試於5小時穩定階段中可獲致0.0004%的聚合物，以及停止進料2小時後得0.025%的聚合物。

**實例5**

N,N-二乙基-4-亞硝基苯胺/SOSBP/NMP/DNBP在100 ppm/250 ppm/170 ppm/250 ppm濃度下的連續動態再沸測試於5小時穩定階段中可獲致0.0038%的聚合物，以及停止進料2小時後得0.315%的聚合物。

**實例6**

4-氧代-TEMPO/SOSBP/NMP/DNBP在100 ppm/250 ppm/187 ppm/250 ppm濃度下的連續動態再沸測試於5小時穩定階段中可獲致0.0004%的聚合物，以及停止進料2小時後得0.016%的聚合物。

**實例7**

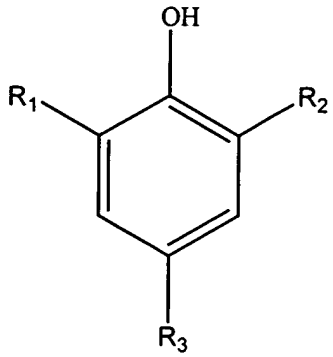
僅DNBP在500 ppm濃度下的連續動態再沸測試於穩定階段中可獲致0.11%的聚合物，以及停止進料2小時後得1.18%的聚合物。

有鑑於在不偏離本發明原理下可以作許多的變更和調整，因此應參考所附申請專利範圍以瞭解賦予本發明的保護範圍。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種抑制乙烯系不飽和單體之過早聚合反應和聚合物生長的方法，包括於該單體中添加有效量之以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚




其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$各獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚；以及視情況之

(C)一種選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑；以及

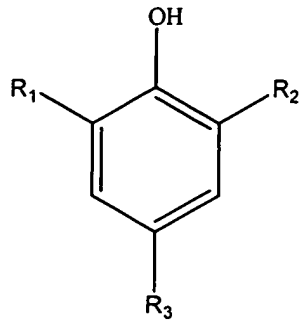
(D)一種胺。

## 六、英文發明摘要：

# 十、申請專利範圍：

1. 一種抑制乙烯系不飽和單體的早期聚合和聚合物生長之方法，包括在該單體中添加有效量之以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其爲如下結構的磺化苯酚：




其中

(1)$R_2$係選自氫原子及烴基所組成之組群；及

(2)$R_1$和$R_3$獨立選自氫原子及$SO_3H$所組成之組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；及

(B)至少一種抑制劑，其為硝基苯酚。

2. 如請求項1之方法，其中$R_2$為1到50個碳原子之直鏈或支鏈的烷基或烯基。

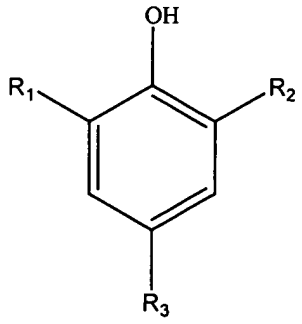
3. 如請求項2之方法，其中$R_2$係選自由甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基團的異構物、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及環十二烷基組成之組群。

4. 如請求項3之方法，其中$R_2$爲第二-丁基。

5. 如請求項1之方法，其中該硝基苯酚係選自由2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-第二-丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、間-硝基-對-甲酚及2,6-二硝基-對-甲酚組成之組群。

6. 一種抑制乙烯系不飽和單體之過早聚合反應和聚合物生長之方法，包括於該單體中添加有效量之以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚：




其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；

(B)至少一種抑制劑，其爲硝基苯酚；

(C)至少一種選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑；以及

(D)至少一種胺。

7. 如請求項6之方法，其中$R_2$為1到50個碳原子之直鏈或支

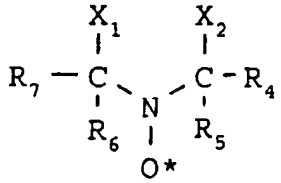
鏈的烷基或烯基。

8. 如請求項7之方法，其中$R_2$係選自由甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基團的異構物、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及環十二烷基組成之組群。

9. 如請求項8之方法，其中$R_2$爲第二-丁基。

10. 如請求項6之方法，其中該硝基苯酚係選自由2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-第二-丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、間-硝基-對-甲酚及2,6-二硝基-對-甲酚組成的組群。

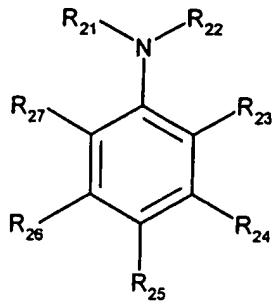
11. 如請求項6之方法，其中(C)爲穩定的受阻硝醯基化合物，其結構式如下：



其中$R_4$和$R_7$獨立選自由氫、烷基和雜原子取代之烷基組成的組群，而$R_5$和$R_6$獨立選自由烷基和雜原子取代之烷

基組成的組群；且$X_1$與$X_2$為(1)獨立選自由鹵素、氰基、$COOR_7$、$-S-COR_7$、$-OCOR_7$(其中$R_7$爲烷基或芳基)、醯胺基、$-S-C_6H_5$、羰基、烯基或含1到15個碳原子的烷基組成的組群，或者(2)與氮一起形成環狀結構。

12. 如請求項6之方法，其中(C)爲結構如下的亞硝基苯胺：




其中

$R_{21}$和$R_{22}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷氧基、亞硝基及磺醯基組成的組群，或者$R_{21}$和$R_{22}$可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環的環狀環；

$R_{23}$到$R_{27}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷氧基、醯氧基、$NR_{28}(R_{29})$、硝基、亞硝基、鹵素及磺醯基組成的組群，或者任兩個相鄰的R基可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環的環狀環，但條件為$R_{23}$到$R_{27}$中至少一個必須為亞硝基；以及

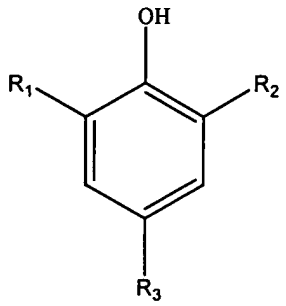
$R_{28}$到$R_{29}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基及亞硝基組成的組群。

13. 如請求項6之方法，其中(D)係選自由α-萘胺、硫代二芳基胺、對-苯二胺、鄰-苯二胺、2,4-二胺基二苯基胺、環

己基萘胺、聚丁胺、甲基苯胺、二苯基-對-苯二胺、苯基-β-萘胺、異丙氧基二苯基胺、3-羥基丁醛-α-萘胺、對稱的二-β-萘基-對-苯基二胺、三甲基二氫喹啉、二甲苯基胺、苯基-α-萘胺、苯基-β-萘胺、二胺基苯酚、4-環己基胺基苯酚、對-胺基苯酚、鄰-胺基苯酚及5-胺基-2-羥基甲苯組成的組群。

14. 一種組合物，包含以下組合：

(A)至少一種抑制劑，其為具有如下化學式的磺化苯酚：




其中

(1)$R_2$係選自由氫和烴基組成的組群；及

(2)$R_1$和$R_3$獨立選自由氫和$SO_3H$組成的組群，但條件為$R_1$和$R_3$中至少一個為$SO_3H$；

(B)少一種抑制劑，其爲硝基苯酚；

(C)一種選自由硝醯基化合物和亞硝基苯胺組成之組群的抑制劑；以及

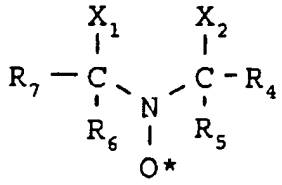
(D)一種胺。

15. 如請求項14之組合物，其中$R_2$為1到50個碳原子之直鏈或支鏈的烷基或烯基。

16. 如請求項15之組合物，其中$R_2$係選自由甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、油基、十九烷基、二十烷基、二十一烷基、二十二烷基、二十三烷基、二十四烷基、二十五烷基、三十烷基、前述基團的異構物、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及環十二烷基組成之組群。

17. 如請求項14之組合物，其中該硝基苯酚係選自由2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2-硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4,6-三硝基苯酚(苦味酸)、2,4-二硝基-6-甲基苯酚、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-第二丁基苯酚、4-氰基-2-硝基苯酚、3-碘-4-氰基-5-硝基苯酚、間-硝基-對-甲酚及2,6-二硝基-對-甲酚組成的組群。

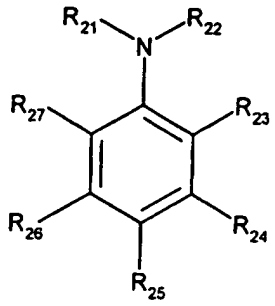
18. 如請求項14之組合物，其中(C)爲穩定的受阻硝醯基化合物，其結構式如下：



其中$R_4$和$R_7$獨立選自由氫、烷基和雜原子取代之烷基組成的組群，而$R_5$和$R_6$獨立選自由烷基和雜原子取代之烷基組成的組群；且$X_1$與$X_2$為(1)獨立選自由鹵素、氰基、$COOR_7$、-S-$COR_7$、-O$COR_7$(其中$R_7$爲烷基或芳基)、醯

胺基、-S-$C_6H_5$、羰基、烯基或含1到15個碳原子的烷基組成的組群，或者(2)與氮一起形成環狀環。

19. 如請求項14之組合物，其中(C)爲結構如下的亞硝基苯胺：




其中

$R_{21}$和$R_{22}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷氧基、亞硝基及磺醯基組成的組群，或者$R_{21}$和$R_{22}$可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環的環狀環；

$R_{23}$到$R_{27}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基、羥基、烷氧基、醯氧基、$NR_{28}(R_{29})$、硝基、亞硝基、鹵素及磺醯基組成的組群，或者任兩個相鄰的R基可形成芳基、環烷基、多芳基或雜環的環狀環，但條件為$R_{23}$到$R_{27}$中至少一個必須為亞硝基；以及

$R_{28}$和$R_{29}$獨立選自由氫、烷基、芳基、醯基和亞硝基組成的組群。

20. 如請求項14之組合物，其中(D)選自由α-萘胺、硫代二芳基胺、對-苯二胺、鄰-苯二胺、2,4-二胺基二苯胺、環己基萘胺、聚丁胺、甲基苯胺、二苯基-對-苯二胺、苯基-β-萘胺、異丙氧基二苯基胺、3-羥基丁醛-α-萘胺、對稱

的二-β-萘基-對-苯基二胺、三甲基二氫喹啉、二甲苯基胺、苯基-α-萘胺、苯基-β-萘胺、二胺基苯酚、4-環己基胺基苯酚、對-胺基苯酚、鄰-胺基苯酚及5-胺基-2-羥基甲苯組成的組群。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

