

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

855994

公告發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97141190

C07B 63/04 (2006.01)

※申請日期：97 年 10 月 27 日

C07C 7/20 (2006.01)

※IPC 分類：

C07C 11/67 (2006.01)

一、發明名稱：

C07C 15/46 (2006.01)

(中) 用於穩定烯屬不飽和單體之方法

C09K 13/06 (2006.01)

(英) Process for stabilizing olefinically unsaturated monomers

C09K 15/30 (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 贏創德固賽有限責任公司

(英) EVONIK DEGUSSA GMBH

代表人：(中) 1. 偉伯 武夫剛 2. 賀茲 尤瑞奇

(英) 1. WEBER, WOLFGANG 2. HERTZ, ULRICH

地 址：(中) 德國艾森瑞林豪瑟街 1-11 號

(英) Rellinghauser Strasse 1-11, 45128 Essen, Germany

國籍：(中英) 德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

1. 姓 名：(中) 韋勒 史蒂芬尼

(英) WEYLER, STEFANIE

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

2. 姓 名：(中) 詹姆士 菲立普

(英) JAMES, PHILLIP

國 籍：(中) 英國

(英) UNITED KINGDOM

3. 姓 名：(中) 艾爾派汀格 奧立佛

(英) ERPELDINGER, OLIVER

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

4. 姓 名：(中) 紐曼 曼佛德

(英) NEUMANN, MANFRED

國 籍：(中) 德國

(英) GERMANY

5. 姓 名：(中) 克勞斯哈 法蘭克
(英) KRAUSHAAR, FRANK
國 籍：(中) 德國
(英) GERMANY

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 德國 ; 2007/11/02 ; 102007052891.6 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：用於穩定烯屬不飽和單體之方法

本發明關於一種用於穩定烯屬不飽和單體之方法，其中將包含溶劑及苯醌甲基化物作為阻滯劑的含阻滯劑之組成物加入烯屬不飽和單體或包含至少一種烯屬不飽和單體的單體混合物中，以及關於由其所生成之單體組成物。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

Process for stabilizing olefinically unsaturated monomers

The invention relates to a process for stabilizing olefinically unsaturated monomers, wherein a retarder-containing composition which comprises a solvent and a quinone methide as a retarder is added to an olefinically unsaturated monomer or monomer mixture which comprises at least one olefinically unsaturated monomer, and to the monomer composition resulting therefrom.

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明關於一種適合在生產、純化及貯存期間用於穩定烯屬不飽和單體之穩定劑組成物，以及關於就該目的之對應方法。

【先前技術】

在烯屬不飽和單體（例如，乙烯、丁二烯、異戊二烯、乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酸酯、丙烯醛、丙烯腈或經乙烯基取代之芳族的製備期間，使這些烯屬不飽和單體接受許多純化法步驟，例如蒸餾或萃取，以移除非所欲之副產物或雜質。生產及蒸餾法步驟特別在上升的溫度下執行。

烯屬不飽和單體因此在製備及/或純化過程期間具有非所願之儘早聚合的傾向。聚合的風險存在於所有的上述單體中-特別在上升的溫度下。然而，一些該等烯屬不飽和單體（例如，丁二烯）亦具有自發性傾向，通常是強的放熱傾向，甚至在貯存期間或運輸過程中，而因此為危險的聚合作用。

然而，在生產及純化期間比較緩慢的烯屬不飽和單體聚合亦非所欲。首先，其導致聚合物在反應器及管柱中沉積，其次導致有效的單體量減少。除了別的結果以外，聚合物沉積可致使在個別工廠部件中的熱轉移減少，而因此減低了生產力。

另外，工廠組件（例如，過濾器）可以非所欲之聚合物被覆且堵塞。這具有非計劃之生產中斷的結果，以便能夠進行工廠清理。每一次停工首先造成修復及清理成本；其次，停工亦造成生產短缺，所以總是企圖避免非所欲之聚合物或使其數量儘可能減至最少。

因此，通常在製備過程期間儘早將添加劑加入烯屬不飽和單體中，該添加劑被稱為聚合抑制劑，抑或阻滯劑。顧名思義，聚合抑制劑能夠完全制止非所欲之聚合。然而，聚合抑制劑被快速消耗，所以聚合物含量僅在短時間之內顯著上升，好像未曾加入任何添加劑。對照之下，聚合阻滯劑可從未完全制止聚合，但反而使聚合減慢。同時，其明顯比聚合抑制劑更慢被消耗。

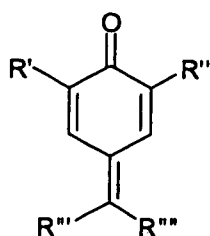
兩種類型的聚合抑制作用有充分理由存在於單體生產中，以固定供給的新鮮聚合抑制劑可達成聚合含量維持在非常低的水平或可在進行生產過程期間完全制止聚合而沒有破壞的效果。對照之下，聚合阻滯劑在停止添加劑供給之情況中非常重要，由於其較長的活性，此後其仍制止顯著的聚合，甚至在聚合抑制劑已被消耗很久時。通常，將兩種類型的添加劑相互組合使用。

常於文獻中敘述的聚合抑制劑為例如所謂穩定的游離硝醯基，諸如 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（TEMPO）或其衍生物。所使用之聚合阻滯劑通常為硝基芳族，例如 2,4-二硝基-6-第二丁酚（DNBP）、2,4-二硝酚（DNP）或 4,6-二硝基-磷-甲酚（DNOC）。硝基芳族顯出好的阻滯劑

性質，但是亦具有嚴重的缺點。例如，該硝基芳族通常具有高毒性且具有致癌、致突變及/或再生毒性質。這些硝基芳族的使用因此在使用者方面需要相應的高安全性防護措施。此外，在蒸餾塔的含硝基芳族之殘餘物的焚燒事件中，釋放出環境上有害的 NO_x 氣體。亦企圖儘可能避免該氣體。

爲了制止在烯屬不飽和化合物之製備中的聚合以及上述之物質類別，故亦有許多從文獻已知且可使用的更多添加劑，例如 C-及/或 N-亞硝基化合物、羥胺及肼。所有的這些物質類別（就像硝基芳族）具有非常高比例的非所欲之氮原子，其可在稍後的蒸餾殘餘物焚燒過程中以 NO_x 離開。

用於制止該非所欲之聚合的進一步已知的物質類別爲結構 I 之苯醌甲基化物：



(I)。

用於抑制苯乙烯聚合的該物質類別的使用係由 Bacha 等人於 US 4,003,800 中及 US 4,040,911 中所敘述，其中 R'、R'' 及 R''' 類型之取代基可爲氫、烷基、環烷基或隨意地經烷基取代之苯基。

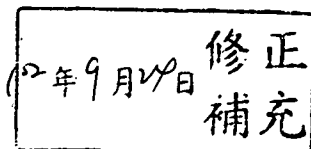
EP 0 737 659 及 EP 0 737 660 亦敘述用於穩定單體的苯醌甲基化物，在 EP 0 737 659 中所使用之苯醌甲基化物

具有作為 R' 類型之取代基的氫及可隨意地具有更多取代基作為 R'' 類型之取代基的芳基或雜芳基。對照之下，EP 0 737 660 敘述具有選自 $-CN$ 、 $-COOR$ 、 $-COR$ 、 $-OCOR$ 、 $-CONRR$ 及 $-PO(OR)_2$ 的 R'' 類型之取代基的苯醌甲基化物的使用，其中 R 可為氫或烷基、環烷基、苯基或芳基。亦在 EP 0 737 660 中敘述具有與硝醯基組合之強電子吸引取代基的這些苯醌甲基化物的使用。

與其他已知用於抑制聚合的添加劑組合之苯醌甲基化物的使用係由一些專利發表案所敘述。與羥胺組合之其中 $R' = \text{氫}$ 及 $R'' =$ 亦可視需要經取代之芳基的苯醌甲基化物係敘述於 WO 99/48896 及 US 2005/0027150 中。對照之下，US 2006/0020089 敘述與 4-第三丁基兒茶酚組合的這些苯醌甲基化物。與羥胺及兒茶酚衍生物組合之其中 $R' = \text{氫}$ 及 $R'' = \text{氫或烷基或芳基}$ 的苯醌甲基化物係敘述於 Eldin 之 US 2004/0034247 中。Nakajima 等人另外敘述用於抑制聚合的磺酸及苯醌甲基化物，其中 $R' = \text{氫}$ 及 $R'' =$ 可視需要經取代之苯基，且亦另外有可能使用穩定的游離硝醯基。

用於抑制聚合的添加劑組成物係由 WO 01/40404 A1 所敘述。此敘述一種由氫予體或電子受體及硝醯基所組成的組成物，其中可想像的電子受體包括苯醌甲基化物。

Ma 等人在 US 2006/0283699 中敘述一種聚合抑制組成物，其包含至少一種亞硝基化合物作為聚合抑制劑。除了別的物质以外，此聚合抑制劑組成物可包含硝醯基及苯



醌甲基化物。

由至少一種 C-亞硝基苯胺及苯醌亞胺氧化物和至少一種化合物（其係選自包括苯醌烷化物之化合物）所組成的聚合抑制劑組成物係由 Benage 等人於 WO 02/33025 A2 中所敘述。

【發明內容】

本發明的目的係提供一種用於烯屬不飽和單體之穩定劑組成物，其具有與先前技藝相比而經減少的毒性。更特別地，本發明提供一種阻滯劑，其具有與目前常使用的硝基芳族相比而經減少的毒性，但同時具有與根據先前技藝之阻滯劑至少可相比的阻滯劑活性，且可與硝醯基具有相乘效應。

驚訝地發現結構（II）之化合物適合作為烯屬不飽和單體之阻滯劑。例如，與習知的阻滯劑 2,4-二硝基-6-第二丁酚（DNBP）相比時，結構（II）之化合物具有可相比的阻滯劑活性（參見實例 7 及 10）。這是非常驚訝的，因為先前技藝確實述及與抑制聚合有關的苯醌甲基化物，但是具有強電子吸引基團作為 X 類型之取代基的這些苯醌甲基化物為不管怎樣不具有任何阻滯劑活性之習知的聚合抑制劑（參見實例 4-6）。對照之下，不是所有的苯醌甲基化物之物質類別的化合物依次顯出關於抑制聚合的作用（參見實例 2）。

對照之下，結構（II）之苯醌甲基化物因此為具有驚

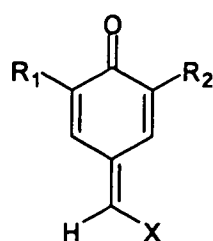
人的高活性之阻滯劑，與硝醯基與硝基芳族（例如，DNBP，參見實例 13-17）的組合相比，與硝醯基組合的該苯醌甲基化物具有作為穩定劑組成物的改進作用。另外，與個別物質相比，結構（II）之苯醌甲基化物與硝醯基的組合具有相乘效應。

以苯醌甲基化物之結構為基準預期具有與硝基芳族相比而較低的毒性。這些結構（II）之苯醌甲基化物的使用同樣允許 NO_x 廢氣的放射與在使用硝基芳族作為阻滯劑之情況中的 NO_x 放射相比而經減少。

結構（II）之苯醌甲基化物在所有的非極性溶劑中皆穩定，且這些苯醌甲基化物作為溶液的如此使用能夠簡單處置。有利的是溶劑必然不需要是欲被穩定之單體。阻滯劑作用不受到損傷，甚至在苯醌甲基化物加入其他的溶劑中時（參見實例 10a-10c）。

本發明提供一種用於穩定烯屬不飽和單體之方法，其中將含阻滯劑之組成物（AB）加入烯屬不飽和單體或包含至少一種烯屬不飽和單體的單體混合物中，該含阻滯劑之組成物（AB）包含：

- 溶劑（A），其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯（各具有 4 至 20 個碳原子），或甲醇，及
- 至少一種結構（II）之阻滯劑（B）



(II)

其中：

X = 鹵素、-O-R₃ 或 -S-R₃，

R₁、R₂ 及 R₃ = 氫、烷基、環烷基或芳基，在每個情況中具有 1 至 15 個碳原子，

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同且經取代或未經取代。

本發明進一步提供一種單體組成物，其包含以烯屬不飽和單體為基準計從 10 ppb (m/m) 至 100000 ppm (m/m) 之至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)。

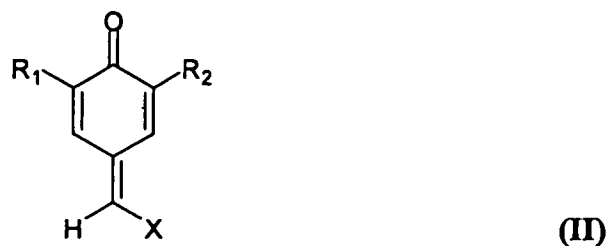
本發明同樣提供一種含阻滯劑之組成物，其包含：

- 溶劑 (A)，其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯（各具有 4 至 20 個碳原子），或甲醇，及
- 至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)。

在用於穩定烯屬不飽和單體之根據本發明的方法中，將含阻滯劑之組成物 (AB) 加入烯屬不飽和單體或包含至少一種烯屬不飽和單體的單體混合物中，該含阻滯劑之組成物 (AB) 包含：

- 溶劑 (A)，其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯（各具有 4 至 20 個碳原子），或甲醇，及

- 至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)



其中：

X = 鹵素、-O-R₃ 或 -S-R₃，

R₁、R₂ 及 R₃ = 氫、烷基、環烷基或芳基，在每個情況中具有 1 至 15 個碳原子，

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同且經取代或未經取代。

在根據本發明的方法中，特別優先選擇使用含阻滯劑之組成物 (AB)，其包含：

從 45.0 至 99.9 重量 % 之溶劑 (A)，及

從 0.1 至 55.0 重量 % 之阻滯劑 (B)，

但是特別優先選擇使用含阻滯劑之組成物 (AB)，其包含：

從 60.0 至 98.0 重量 % 之溶劑 (A)，及

從 2.0 至 40.0 重量 % 之阻滯劑 (B)。

在根據本發明的方法中，有利的是保證一種適合的溶劑，其首先與烯屬不飽和單體可相容，但是亦與阻滯劑 (B) 可相容，且不可有任何非所欲之反應。

在根據本發明的方法中，適合的溶劑 (A) 因此為非極性芳族或脂肪族溶劑。就該目的而言，有利的溶劑 (A) 係那些選自苯、單-或多烷基化芳族、烷烴、環烷烴、

醚或酯之溶劑，在每個情況中具有 6 至 15 個碳原子數量。在根據本發明的方法中，特別優先選擇使用苯、甲苯、乙苯、二甲苯或苯乙烯。在根據本發明的方法進一步的具體實施例中，亦有可能使用甲醇。在根據本發明的方法中，所使用之溶劑（A）因此可為苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯或甲醇。在根據本發明的方法中，亦有可能使用適合的溶劑（A）之混合物。

在本發明的上下文中，應了解阻滯劑（B）意謂一種能夠大大地減慢烯屬不飽和單體聚合的化合物。在加入阻滯劑的烯屬不飽和單體之情況中於既定的時間內形成的聚合物量因此比在未加入阻滯劑的烯屬不飽和單體之情況中於該時間內形成的聚合物量更少。

在根據本發明的方法中所使用之阻滯劑較佳地為獨特的結構（II）之阻滯劑。在此避免使用硝基-或亞硝基芳族作為阻滯劑。更佳地，使用具有 $O-R_3$ 基團作為 X 類型之取代基的結構（II）之阻滯劑（B）。另外，在根據本發明的方法中，更特別地，使用甲基或第三丁基作為 R_1 及/或 R_2 類型之取代基的結構（II）之阻滯劑（B）。在根據本發明的方法中，適合於 R_3 類型之取代基為烷基或芳基，該烷基較佳地具有 1 至 6 個碳原子。在根據本發明的方法中，特別優先選擇使用具有烷基（具有 1 至 6 個碳原子，更特別是甲基或乙基）作為 R_3 類型之取代基的阻滯劑（B）。

在根據本發明的方法中，最特別優先選擇使用具有甲

基或第三丁基作為 R_1 類型及 R_2 類型之取代基及具有烷基（具有 1 至 6 個碳原子，尤其是甲基或乙基）作為 R_3 類型之取代基的結構（II）之阻滯劑（B）。

在根據本發明的方法中，亦有可能使用這些阻滯劑（B）之混合物。

在本發明的上下文中，應了解烯屬不飽和單體意謂具有至少一種 C-C 雙鍵及能夠進入聚合反應的化合物。

在根據本發明的方法中，優先選擇使用至少一種選自下列之烯屬不飽和單體：乙烯基取代之芳族（例如，二乙烯基苯或苯乙烯）、1-烯烴或 1,3-二烯烴，其可經取代或未經取代，例如乙烯、丙烯（propene）或丙烯（propylene）、丁二烯、乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醛、N-乙烯基甲醯胺、氯丁二烯、異戊二烯。優先選擇使用選自下列之烯屬不飽和單體：乙烯、丙烯（propene）或丙烯（propylene）、丁二烯、異戊二烯、二乙烯基苯或苯乙烯。在根據本發明的方法中，特別優先選擇使用丁二烯或苯乙烯。

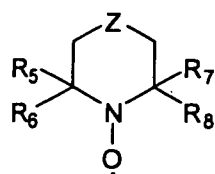
在根據本發明的方法中，有可能使用一種烯屬不飽和單體之化合物，抑或不同的烯屬不飽和單體之混合物。

在根據本發明的方法中，含阻滯劑之組成物（AB）較佳地以溶液加入烯屬不飽和單體中。

在根據本發明的方法中，和含阻滯劑之組成物（AB）一樣，亦有利的是應將含聚合抑制劑之組成物（CD）另外加至單體或單體混合物中。在根據本發明的方法中，

優先選擇將含聚合抑制劑之組成物 (CD) 加至單體或單體混合物中，該含聚合抑制劑之組成物 (CD) 包含：

- 溶劑 (C)，其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴（其具有 4 至 20 個碳原子），或在每個情況中具有 2 至 20 個碳原子之醇或醚，或乙酸烷酯（其中在該酯中的烷基同樣具有 2 至 20 個碳原子），或水，及
- 至少一種結構 (IV) 之聚合抑制劑 (D)

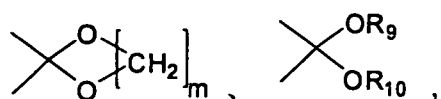


(IV)

其中：

R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 = 在每個情況中具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

$Z = >CR_9R_{10}$ 、 $>C=O$ 、 $>CH-OH$ 、 $>CH-NR_9R_{10}$ 、 $>CH-Hal$
 $>CH-OR_9$ 、 $>CH-COOR_9$ 、 $>CH-O-CO-NHR_9$ 、



R_9 、 R_{10} = 氫、在每個情況中具有 1 至 6 個碳原子之烷基，

Hal = 氟、氯、溴或碘，

$m = 1$ 至 4 ，

其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 類型之取代基係相同或不同且經取代或未經取代。

在根據本發明的方法中，特別優先選擇將含聚合抑制劑之組成物（CD）加入單體中，該將含聚合抑制劑之組成物（CD）包含：

從 35.0 至 99.9 重量 % 之溶劑（C），及

從 0.1 至 65.0 重量 % 之聚合抑制劑（D）；

最特別優先選擇加入組成物（CD），其包含：

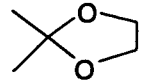
從 40.0 至 95.0 重量 % 之溶劑（C），及

從 5.0 至 60.0 重量 % 之聚合抑制劑（D）。

所使用之溶劑（C）較佳地為選自苯、單-或多烷基化芳族、烷烴或環烷烴之溶劑，在每個情況中具有 6 至 15 個碳數量。在根據本發明的方法進一步的具體實施例中，亦有可能使用選自甲醇、乙醇、正丁醇之醇，或選自乙酸乙酯、乙酸乙烯酯及乙酸丁酯之乙酸烷酯，或水作為溶劑（C）。亦可想像在本發明中使用不同溶劑（C）之混合物。

在本發明的上下文中，應了解聚合抑制劑（D）意謂能夠在某些期間內實際上完全制止烯屬不飽和單體聚合的化合物。直到在不具有聚合抑制劑的烯屬不飽和單體之情況中發生聚合為止的期間因此比在具有聚合抑制劑的烯屬不飽和單體之情況中的期間更短。

在根據本發明的方法中，和阻滯劑（B）一樣，優先選擇使用其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基的結構（IV）之聚合抑制劑（D）。在根據本發明的方法中，最特別優先選擇使用 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（TEMPO）、4-乙醯胺

基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (AA-TEMPO)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (4-羥基-TEMPO)、4-酮基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (酮基-TEMPO)、結構 (IV) 之化合物 (其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基, 及 $Z=>CH-OR_9$, 其中 R_9 =具有 1 至 6 個碳原子之烷基) 及/或結構 (IV) 之化合物 (其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基及 $Z=$ )。

在根據本發明的方法中, 亦有可能使用這些聚合抑制劑 (D) 之混合物。

在根據本發明的方法中, 有可能將阻滯劑 (B) 及聚合抑制劑 (D) 單獨溶解在不同的溶劑中。然而, 有利的是將阻滯劑 (B) 及聚合抑制劑 (D) 二者皆溶解在相同的溶劑中。可將兩種組成物 (AB) 及 (CD) 分開地加入單體中, 且若適當時, 在不同的計量速度下加入。亦可將兩種組成物 (AB) 與 (CD) 先混合, 接著供給至單體中。優先選擇將兩種組成物 (AB) 及 (CD) 分開地加入單體中。

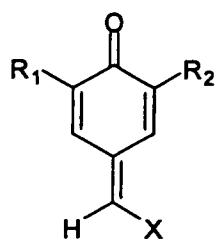
在本發明的上下文中, 亦可將組成物 (AB) 及 (CD) 在過程期間, 例如在製備或純化過程期間加入烯屬不飽和單體中。可將這些組成物以標準的先前技藝方法加入不飽和單體或單體混合物中。有利的是可將這些組成物在根據本發明的方法中加入任何進料流中或蒸餾塔的出口中, 加入熱交換器或蒸發器 ("鍋爐") 的入口和出口中, 或加入冷凝器的入口和出口中。另外, 在根據本發明的方法中, 亦可將這些組成物 (AB) 及若適當的 (CD) 加入烯屬

不飽和單體之貯存槽中。

在本發明的上下文中，應了解術語“有效量”的阻滯劑或聚合抑制劑意謂延緩或制止烯屬不飽和單體過早聚合所需之阻滯劑或聚合抑制劑的量。該有效量係取決於貯存或處置烯屬不飽和單體所在之條件。例如，在蒸餾不飽和單體之情況中，由於相對高的溫度及相對高的雜質濃度，故所需之阻滯劑或聚合抑制劑量比在單體貯存之情況中更高。

在根據本發明的方法中，較佳地，將以烯屬不飽和單體為基準計總共 100 ppb (m/m) 至 100000 ppm (m/m)，更佳地 1 ppm (m/m) 至 10000 ppm (m/m)，而最佳地 10 ppm (m/m) 至 2500 ppm (m/m) 之阻滯劑 (B) 及聚合抑制劑 (D) 加入烯屬不飽和單體或單體混合物中。

本發明的單體組成物包含以烯屬不飽和單體為基準計從 10 ppb (m/m) 至 100000 ppm (m/m) 之至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)：



(II)

其中：

X = 鹵素、-O-R₃ 或 -S-R₃，

R₁、R₂ 及 R₃ = 氫、烷基、環烷基或芳基，在每個情況中具有 1 至 15 個碳原子，

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同且經取

代或未經取代。

本發明的單體組成物更佳地包含 1 ppb (m/m) 至 10000 ppm (m/m)，最佳地 10 ppb (m/m) 至 2500 ppm (m/m) 之阻滯劑 (B)。

在本發明的單體組成物中所包含的阻滯劑較佳地為獨特的結構 (II) 之阻滯劑 (B)。在此排除以硝基-或亞硝基芳族作為阻滯劑。

本發明的單體組成物尤其包含具有 O-R₃ 基團作為 X 類型之取代基的結構 (II) 之阻滯劑 (B)。另外，本發明的單體組成物可包含具有甲基或第三丁基作為 R₁ 及/或 R₂ 類型之取代基的結構 (II) 之阻滯劑 (B)。適合於 R₃ 類型之取代基為烷基或芳基，該烷基較佳地具有 1 至 6 個碳原子。更佳地，本發明的單體組成物包含具有烷基（具有 1 至 6 個碳原子，尤其是甲基或乙基）作為 R₃ 類型之取代基的阻滯劑 (B)。

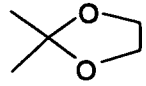
最佳地，本發明的單體組成物包含具有甲基或第三丁基作為 R₁ 類型及 R₂ 類型之取代基及具有烷基（具有 1 至 6 個碳原子，尤其是甲基或乙基）作為 R₃ 類型之取代基的結構 (II) 之阻滯劑 (B)。

本發明的單體組成物亦可包含這些阻滯劑 (B) 之混合物。

本發明的單體組成物較佳地包含至少一種選自下列之烯屬不飽和單體：乙烯基取代之芳族（例如，二乙烯基苯或苯乙烯）、1-烯烴或 1,3-二烯烴，其可經取代或未經取

代，例如乙烯、丙烯（propene）或丙烯（propylene）、丁二烯、乙酸乙烯酯、（甲基）丙烯酸酯、丙烯腈、丙烯醛、N-乙烯基甲醯胺、氯丁二烯、異戊二烯。本發明的單體組成物較佳地包含選自下列之烯屬不飽和單體：乙烯、丙烯（propene）或丙烯（propylene）、丁二烯、異戊二烯、二乙烯基苯或苯乙烯。本發明的單體組成物更佳地包含丁二烯或苯乙烯。

本發明的單體組成物可包含一種烯屬不飽和單體之化合物，抑或不同的烯屬不飽和單體之混合物。

和阻滯劑（B）一樣，有利的是當本發明的單體組成物亦包含結構（IV）之聚合抑制劑（D）時。該單體組成物較佳地包含其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基的結構（IV）之聚合抑制劑（D）。最佳地，本發明的單體組成物包含 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（TEMPO）、4-乙醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（AA-TEMPO）、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（4-羥基-TEMPO）、4-酮基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基（酮基-TEMPO）、結構（IV）之化合物（其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基，及 $Z=>CH-OR_9$ ，其中 R_9 =具有 1 至 6 個碳原子之烷基）及 / 或結構（IV）之化合物（其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基及 $Z=$ ) 作為聚合抑制劑（D）。

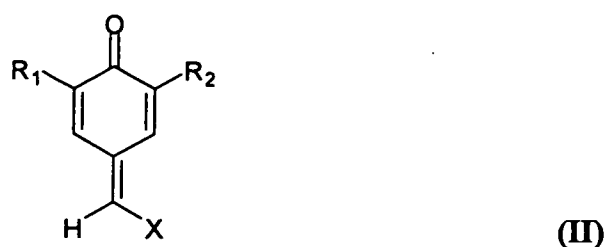
例如，本發明的單體組成物亦可包含這些聚合抑制劑（D）之混合物。

本發明的單體組成物較佳地包含以烯屬不飽和單體為

基準計總共 10 ppb (m/m) 至 100000 ppm (m/m) , 更佳地 1 ppm (m/m) 至 10000 ppm (m/m) , 而最佳地 10 ppm (m/m) 至 2500 ppm (m/m) 之阻滯劑 (B) 及聚合抑制劑 (D) 。

本發明的含阻滯劑之組成物包含：

- 溶劑 (A) , 其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯 (各具有 4 至 20 個碳原子) , 或甲醇 , 及
- 至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B) :



其中：

X = 鹵素、-O-R₃ 或 -S-R₃ ,

R₁、R₂ 及 R₃ = 氫、烷基、環烷基或芳基 , 在每個情況中具有 1 至 15 個碳原子 ,

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同且經取代或未經取代。

本發明的含阻滯劑之組成物較佳地包含：

從 45.0 至 99.9 重量 % 之溶劑 (A) , 及

從 0.1 至 55.0 重量 % 之阻滯劑 (B) ;

但是更佳地包含：

從 60.0 至 98.0 重量 % 之溶劑 (A) , 及

從 2.0 至 40.0 重量 % 之阻滯劑 (B) 。

在本發明的含阻滯劑之組成物中，有利的是保證一種適合的溶劑，其首先與烯屬不飽和單體可相容，爲了使該含阻滯劑之組成物被用於抑制聚合，但是亦與阻滯劑（B）可相容，且不可有任何非所欲之反應。

適合於本發明的含阻滯劑之組成物的溶劑（A）因此爲非極性芳族或脂肪族溶劑。就該目的而言，有利的溶劑（A）係選自苯、單-或多烷基化芳族及在每個情況中具有6至15個碳數量之烷烴、環烷烴、醚或酯。本發明的含阻滯劑之組成物更佳地包含苯、甲苯、乙苯、二甲苯或苯乙烯。在本發明的含阻滯劑之組成物進一步的具體實施例中，亦可包含甲醇作爲溶劑（A）。本發明的含阻滯劑之組成物可因此包含苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯或甲醇作爲溶劑（A）。本發明的含阻滯劑之組成物亦可包含適合的溶劑（A）之混合物。

本發明的含阻滯劑之組成物較佳地包含獨特的結構（II）之阻滯劑（B）作爲阻滯劑。在此較佳地排除以硝基-或亞硝基芳族作爲阻滯劑。

本發明的含阻滯劑之組成物尤其可包含具有 $O-R_3$ 基團作爲 X 類型之取代基的結構（II）之阻滯劑（B）。另外，本發明的含阻滯劑之組成物尤其包含具有甲基或第三丁基作爲 R_1 及/或 R_2 類型之取代基的結構（II）之阻滯劑（B）。適合於 R_3 類型之取代基爲烷基或芳基，該烷基較佳地具有1至6個碳原子。本發明的含阻滯劑之組成物更佳地包含具有烷基（具有1至6個碳原子，尤其是甲基或

乙基) 作為 R_3 類型之取代基的阻滯劑 (B)。

最佳地，本發明的含阻滯劑之組成物包含具有甲基或第三丁基作為 R_1 類型及 R_2 類型之取代基及具有烷基 (具有 1 至 6 個碳原子，尤其是甲基或乙基) 作為 R_3 類型之取代基的結構 (II) 之阻滯劑 (B)。

本發明的含阻滯劑之組成物亦可包含這些阻滯劑 (B) 之混合物。

【實施方式】

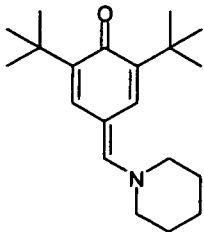
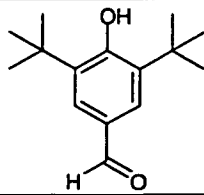
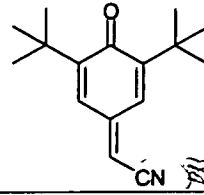
下列的實例意圖詳細地例示根據本發明的方法，沒有任何使本發明受限於這些具體實施例的意圖。

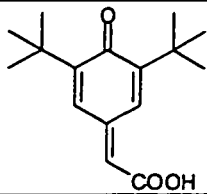
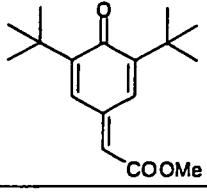
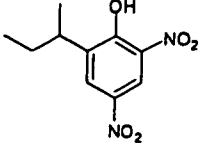
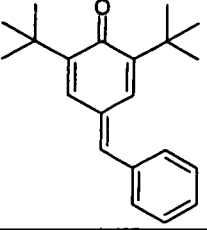
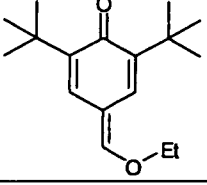
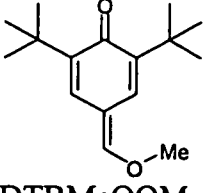
實例 1-10

市售可取得的穩定之苯乙烯在 95 毫巴之減壓下及在 75°C 之底部溫度下於惰性氮氣中擺脫第三丁基-1,2-羥苯 (TBC) 穩定劑。由配備溫度計、回流冷凝器、隔片及精確的玻璃攪拌器之四頸燒瓶所組成的試驗裝置以氮氣徹底沖洗，以獲得無氧氣體。將 300 公克未經穩定之苯乙烯加入三頸燒瓶中及與 100 ppm 根據表 1 之添加劑摻合。添加劑係以純物質 (實例 2-10)，抑或以溶液 (實例 10a-10c) 加入。經由玻璃濾片進入苯乙烯溶液中的恆定之氮氣供給能夠使惰性氮氣於整個試驗期間內。將苯乙烯溶液劇烈攪拌。在實驗開始時，將燒瓶浸入預熱至 110°C 之油浴中至穩定之苯乙烯溶液完全浸入的程度。在三頸燒瓶浸入加熱

之油浴中之後，將約 3 公克苯乙烯溶液以規定的間隔經由隔片抽出，準確地秤重及加入 50 毫升甲醇中。將甲醇混合物在室溫下攪拌半小時。甲醇引起在試驗期間所形成的聚苯乙烯沉澱。此沉澱係經由玻璃過濾坩堝過濾而移出。將濾渣以 20 毫升甲醇清洗及接著在 110℃ 下經至少 5 小時乾燥。接著將餘留在玻璃過濾坩堝中的聚苯乙烯秤重。所測定之值及初重量被用於測定聚合物百分比。將此聚合物含量對反應時間作圖。從所獲得的曲線行進分布可推斷添加劑是否充當聚合抑制劑或阻滯劑。典型的曲線行進分布顯示於圖 1 中。從曲線測定形成 2 重量%之聚合物含量的期間及亦測定在 180 分鐘之後的聚合物含量。將結果顯示在表 1 中。

表 1：

實例	添加劑	添加劑的作用模式	直到有 2 重量%之聚合物含量存在為止的時間 (以分鐘計)	在 180 分鐘之後的聚合物含量 (以重量%計)
1	-	-	36	15
2		-	36	12.25
3		-	33	18
4		抑制劑	131	5.5

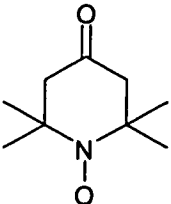
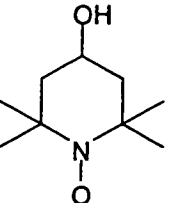
實例	添加劑	添加劑的作用模式	直到有 2 重量%之聚合物含量存在為止的時間 (以分鐘計)	在 180 分鐘之後的聚合物含量 (以重量%計)
5		抑制劑	152	4.5
6		抑制劑	139	5.5
7	 DNBP	阻滯劑	179	2.0
8		阻滯劑	165	2.5
9		阻滯劑	116	3.5
10	 DTBMeOQM	阻滯劑	181	2.0
10a	在乙苯中成為 5 重量% 溶液之 DTMeOQM	阻滯劑	182	2.0
10b	在苯乙烯中成為 5 重量% 溶液之 DTMeOQM	阻滯劑	179	2.0
10c	在甲醇中成為 5 重量% 溶液之 DTMeOQM	阻滯劑	180	2.0

實例 11-18

實例 11-18 係以類似於實例 1 至 10 的方式進行，除

了 在 實 例 14 至 18 中 加 入 添 加 劑 混 合 物 之 外 。 將 結 果 顯 示 於 表 2 中 。

表 2 :

實例	添加劑	添加劑量 (以 ppm(m/m)) 計	添加劑的 作用模式	直到有 2 重量% 之聚合物含量存 在為止的時間 (以分鐘計)	在 180 分鐘 之後的聚合 物含量 (以重量%計)
11	 酮基-TEMPO	100	抑制劑	94	6.5
12	 4-羥基-TEMPO	100	抑制劑	92	6.5
13	4-羥基-TEMPO	5 ppm	抑制劑	200	1.0
	DNBP	95 ppm	阻滯劑		
14	酮基-TEMPO	15 ppm	抑制劑	195	1.5
	DNBP	85 ppm	阻滯劑		
15	4-羥基-TEMPO	100 ppm	抑制劑	218	0.5
	DTBMeOQM	10 ppm	阻滯劑		
16	4-羥基-TEMPO	25 ppm	抑制劑	258	0.1
	DTBMeOQM	75 ppm	阻滯劑		
17	酮基-TEMPO	60 ppm	抑制劑	235	0.8
	DTBMeOQM	40 ppm	阻滯劑		

實 例 19-25

在 每 個 情 況 中 ， 250 毫 克 DTBMeOQM 之 飽 和 溶 液 係 在 根 據 表 3 之 溶 劑 中 製 成 。 接 著 以 氣 體 層 析 法 (GC) 的 方 式 測 定 DTBMeOQM 含 量 。 計 算 在 每 個 情 況 中 的 溶 劑 含 量 。 將 這 些 溶 液 在 室 溫 下 貯 存 1 週 及 接 著 再 以 氣 體 層 析 法

(GC) 的方式分析。將結果顯示於表 3 中。

表 3：

實例	溶劑	DTBMeOQM (以面積%計)	
		開始	在 1 週之後
19	乙苯	100	100
20	苯乙烯	100	100
21	二甲苯	100	99
22	庚烷	99	99
23	正丁醇	27	20
24	丙酮	100	82
25	二乙二醇一丁基醚 (DEGMBE)	44	22

在實例中所使用之溶劑和單體（諸如苯乙烯、乙苯、甲醇、二甲苯、庚烷、正丁醇、丙酮或二乙二醇一丁醚（DEGMBE）），亦及添加劑 4-羥基-TEMPO、酮基-TEMPO 及 DNBP 係購自 Sigma Aldrich 或 Merck。對照之下，在實例 3 中的添加劑係購自 Acros。更多所使用之添加劑係根據下列的參考文獻而製備：

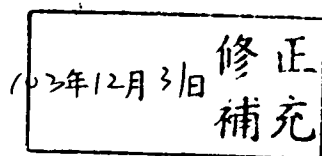
Synthetic Communication **2000**, 30 (15), 2825ff. (在實例 2、4、5 及 6 中的添加劑)，

Synthetic Communication **1976**, 6 (4), 305ff. (在實例 8 中的添加劑)，

J. Org. Chem. **2002**, 67, 125ff. (在實例 9 及 10 中的添加劑)。

【圖式簡單說明】

圖 1 顯示聚合物含量的典型曲線行進分布對反應時間。



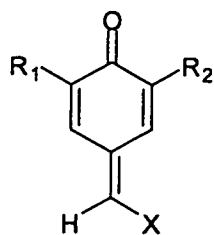
公告本

十、申請專利範圍

1. 一種用於穩定烯屬不飽和單體之方法，其特徵在於：

將含阻滯劑之組成物（AB）加入烯屬不飽和單體或包含至少一種烯屬不飽和單體的單體混合物中，該含阻滯劑之組成物（AB）包含

- 溶劑（A），其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯（各具有 4 至 20 個碳原子），或甲醇，及
- 至少一種結構（II）之阻滯劑（B）



(II)

其中：

X = -O-R₃；R₁ 及 R₂=甲基或第三丁基；

R₃ =具有 1 至 6 個碳原子之烷基，

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中，所用該含阻滯劑之組成物（AB）包含：

從 45.0 至 99.9 重量%之溶劑（A），及

從 0.1 至 55.0 重量%之阻滯劑（B）。

3. 根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中，所用該含阻滯劑之組成物（AB）包含：

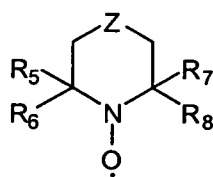
從 60.0 至 98.0 重量%之溶劑（A），及

從 2.0 至 40.0 重量 % 之阻滯劑 (B)。

4. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，所使用之該溶劑 (A) 為苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯或甲醇。

5. 根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，除了該含阻滯劑之組成物 (AB) 以外，將含聚合抑制劑之組成物 (CD) 加入單體或單體混合物中，且其包含：

- 溶劑 (C)，其係選自飽和或不飽和、支化及 / 或非支化、閉環及 / 或開環脂肪族或芳族烴（其具有 4 至 20 個碳原子），或在每個情況中具有 2 至 20 個碳原子之醇或醚，或乙酸烷酯（其中在該酯中的烷基同樣具有 2 至 20 個碳原子），或水，及
- 至少一種結構 (IV) 之聚合抑制劑 (D)



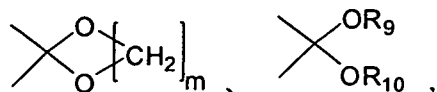
(IV)

其中：

R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 = 在每個情況中具有 1 至 4 個碳原子之烷基，

$Z = >CR_9R_{10}$ 、 $>C=O$ 、 $>CH-OH$ 、 $>CH-NR_9R_{10}$ 、 $>CH-Hal$

、 $>CH-OR_9$ 、 $>CH-COOR_9$ 、 $>CH-O-CO-NHR_9$ 、



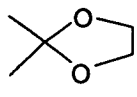
R_9 、 R_{10} =氫、在每個情況中具有 1 至 6 個碳原子之烷基，

Hal=氟、氯、溴或碘，

$m=1$ 至 4，

其中 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 、 R_9 及 R_{10} 類型之取代基係相同或不同且經取代或未經取代。

6.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中，所使用之該聚合抑制劑 (D) 為 2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (TEMPO)、4-乙醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (AA-TEMPO)、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (4-羥基-TEMPO)、4-酮基-2,2,6,6-四甲基哌啶 N-氧基 (酮基-TEMPO)、結構 (IV) 之化合物 (其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 =甲基，及 $Z=>CH-OR_9$ ，其中 R_9 =具有 1 至 6 個碳原子之烷基) 及 / 或結構 (IV) 之化合物 (其中 R_5 、 R_6 、 R_7 及

R_8 =甲基及 $Z=$ ) 。

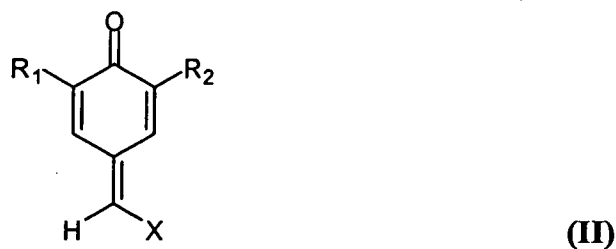
7.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中，將該兩種組成物 (AB) 及 (CD) 分開地加入單體中。

8.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，所使用之該單體為乙烯基取代之芳族、1-烯烴或 1,3-二烯烴，其可經取代或未經取代。

9.根據申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之方法，其中，所使用之單體為丁二烯或苯乙烯。

10.一種單體組成物，其特徵在於單體組成物包含以烯屬不飽合單體為基準計從 10 ppb (m/m) 至 100000 ppm

(m/m) 之至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)



其中：

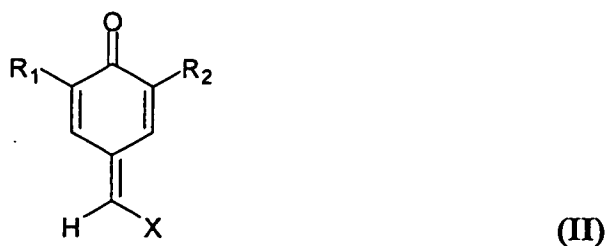
X = -O-R₃ ; R₁ 及 R₂ = 甲基或第三丁基 ;

R₃ = 具有 1 至 6 個碳原子之烷基 ,

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同。

11. 一種含阻滯劑之組成物，其特徵在於該組成物包含

- 溶劑 (A)，其係選自飽和或不飽和、支化及/或非支化、閉環及/或開環脂肪族或芳族烴、醚或酯（各具有 4 至 20 個碳原子），或甲醇，及
- 至少一種結構 (II) 之阻滯劑 (B)



其中：

X = -O-R₃ ; R₁ 及 R₂ = 甲基或第三丁基 ;

R₃ = 具有 1 至 6 個碳原子之烷基 ,

其中 R₁、R₂ 及 R₃ 類型之取代基係相同或不同。

圖 1

