



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I831799 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：108123271

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 07 月 02 日

(51)Int. Cl. : C07C7/20 (2006.01)

(30)優先權：2018/08/24 世界智慧財產權組織 PCT/CN2018/102269

(71)申請人：美商 B L 科技公司 (美國) BL TECHNOLOGIES, INC. (US)

美國

(72)發明人：謝小安 XIE, XIAOAN (CN)；史永濤 SHI, YONGTAO (CN)；張桂喜 ZHANG, GUIXI (CN)；張枚 ZHANG, MEI (CN)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW	201741277A	CN	1065233C
JP	2014-507547A	US	4507495A

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：33 項 圖式數：2 共 27 頁

(54)名稱

用於抑制聚合之協乘性組合物及方法

(57)摘要

一種協乘性聚合抑制劑組成物，該組成物包含銅鹽，及錳鹽；銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物；或啡噻<sup>𠄎</sup>及錳鹽。一種抑制不飽和可聚合單體聚合之方法，該方法提供了將協乘性聚合抑制劑組成物添加到甲基丙烯酸製造系統或其組件中，該組成物包含銅鹽，及錳鹽；銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物；或啡噻<sup>𠄎</sup>及錳鹽。

A synergistic polymerization inhibitor composition, the composition having a copper salt, and a manganese salt; a copper salt or a manganese salt, and a cationic polymer; or a phenothiazine and a manganese salt. A method for inhibiting polymerization of unsaturated polymerizable monomers, the method providing adding a synergistic polymerization inhibitor composition to an methacrylic acid manufacturing system or component thereof, the composition having a copper salt, and a manganese salt; a copper salt or a manganese salt, and a cationic polymer; or a phenothiazine and a manganese salt.



## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

用於抑制聚合之協乘性組合物及方法

### 【英文發明名稱】

SYNERGISTIC COMBINATION AND METHOD FOR INHIBITING  
POLYMERIZATION

### 【中文】

一種協乘性聚合抑制劑組成物，該組成物包含銅鹽，及錳鹽；銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物；或啡噻吡及錳鹽。一種抑制不飽和可聚合單體聚合之方法，該方法提供了將協乘性聚合抑制劑組成物添加到甲基丙烯酸製造系統或其組件中，該組成物包含銅鹽，及錳鹽；銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物；或啡噻吡及錳鹽。

### 【英文】

A synergistic polymerization inhibitor composition, the composition having a copper salt, and a manganese salt; a copper salt or a manganese salt, and a cationic polymer; or a phenothiazine and a manganese salt. A method for inhibiting polymerization of unsaturated polymerizable monomers, the method providing adding a synergistic polymerization inhibitor composition to an methacrylic acid manufacturing system or component thereof, the composition having a copper salt, and a manganese salt; a copper salt or a manganese salt, and a cationic polymer; or a phenothiazine and a manganese salt.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

用於抑制聚合之協乘性組合物及方法

### 【英文發明名稱】

SYNERGISTIC COMBINATION AND METHOD FOR INHIBITING  
POLYMERIZATION

### 【技術領域】

【0001】下文一般性描述已揭示的技術係提供一種協乘性組成物，其係用於抑制不飽和可聚合單體的聚合，更具體地，一種用於抑制丙烯酸或甲基丙烯酸的聚合之協乘性組成物。

### 【先前技術】

【0002】製造不飽和可聚合單體的主要問題為所述單體的聚合。在沒有有效的聚合抑制劑或分散劑的情況下，在製造過程中非預期的聚合會引起許多問題，例如設備的積垢或堵塞，這將減少系統的運行時間或增加清潔系統的成本。因此，優先使用有效的聚合抑制劑或分散劑以維持製造過程的平穩及安全。

【0003】本案有許多類型的聚合抑制劑或分散劑，包含酚類、對苯二酚、啡噻吡、銅鹽、錳鹽、穩定的自由基，如 4-羥基-(2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(4-hydroxy-

(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl ， 或 4- 羥 基 TEMPO)，等。這些抑制劑或分散劑可以單獨使用，或組合使用，以抑制聚合。然而，需要具有更佳抑制效率的新抑制劑或分散劑。

### 【發明內容】

【0004】下文一般性描述已揭示的技術係提供一種組成物及一種協乘性聚合抑制劑之製備方法。在一些實施態樣中，該組成物包含銅化合物和錳化合物。

【0005】在一些實施態樣中，該銅化合物為選自由下列所組成之群組之銅鹽：乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II)(copper(II) dithiocarbamate)、甲酸銅(II)、丙酸銅(II)，及油酸銅(II)。在一些實施態樣中，該錳化合物為選自由下列所組成之群組之錳鹽：乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)(manganese(II) dithiocarbamate)、乙醯丙酮錳(II)(manganese(II) acetylacetonate)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳(tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)manganese)、環戊二烯基三羰基錳(cyclopentadienyl manganese tricarbonyl)，或其之組合。

【0006】在一些實施態樣中，該銅化合物為至少 100 ppm。在一些實施態樣中，該錳化合物為至少 100 ppm。在

一些實施態樣中，該銅化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。在一些實施態樣中，該錳化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。

【0007】在已揭示的技術的另一方面，提供了一種協乘性聚合抑制劑組成物。該組成物包含銅化合物或錳化合物；以及陽離子聚合物。

【0008】在一些實施態樣中，該銅化合物為選自由下列所組成之群組之銅鹽：乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II)、甲酸銅(II)、丙酸銅(II)，及油酸銅(II)。在一些實施態樣中，該錳化合物為選自由下列所組成之群組之錳鹽：乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、乙醯丙酮錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳、環戊二烯基三羰基錳，或其之組合。

【0009】在一些實施態樣中，該陽離子聚合物具有大於 500 之分子量。在一些實施態樣中，該陽離子聚合物包含複數個重複單元，且其中至少 20% 的該重複單元帶正電荷。在一些實施態樣中，該陽離子聚合物為  $[Al(OH)_nCl_{3-n}]_m$ ，其中  $n = 1.0$  至  $2.5$ ， $m \leq 20$ 。

【0010】在一些實施態樣中，該陽離子聚合物係選自由下列所組成之群組：聚二烯丙基二烷基銨鹽、由胺和環鹵醇或二鹵烷烴形成的聚合物、環氯醇-二烷基胺聚合物、環氯醇-二烷基胺-乙二胺聚合物、由乙烯基三烷基銨

鹽形成的聚合物、聚鋁鹽、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合物、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺的聚合物、聚[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨鹽，或聚甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨鹽。

【0011】在一些實施態樣中，在該組成物中之該銅化合物或錳化合物至少為 100 ppm，且該陽離子聚合物為至少 100 ppm。在一些實施態樣中，該銅化合物或錳化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。在一些實施態樣中，該陽離子聚合物為介於約 0.01 wt% 至約 90 wt% 間。

【0012】在已揭示的技術的另一方面，提供了協乘性聚合抑制劑組成物。該組成物包含啡噻吡和錳化合物。

【0013】在一些實施態樣中，該錳化合物為選自由下列所組成之群組之錳鹽：乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、乙醯丙酮錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳、環戊二烯基三羰基錳，或其之組合。

【0014】在一些實施態樣中，該啡噻吡為至少 100 ppm 且該錳化合物為至少 100 ppm。在一些實施態樣中，該啡噻吡為介於約 0.01 wt% 至約 80 wt% 間。在一些實施態樣中，該錳化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。

【0015】在已揭示的技術的另一方面，提供了一種抑制不飽和可聚合單體的聚合之方法。該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加到單體製造系統或其組件中，該組成物包含銅鹽和錳鹽。

【0016】在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯醛，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯醛之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯腈，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯腈之聚合。

【0017】在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為至少 10 ppm。在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為約 10 wt%。

【0018】在已揭示的技術的另一方面，提供了一種抑制不飽和可聚合單體聚合之方法。該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加到單體製造系統或其組件中，該組成物包含銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物。

【0019】在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯醛，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯醛之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯腈，且該協乘性聚合抑制

劑組成物抑制丙烯腈之聚合。

【0020】在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為至少 10 ppm。在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為約 10 wt%。

【0021】在已揭示的技術的另一方面，提供了一種抑制不飽和可聚合單體的聚合之方法。該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加到單體製造系統或其組件中，該組成物包含啡噻吡及錳鹽。

【0022】在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為甲基丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸酯之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯醛，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯醛之聚合。在一些實施態樣中，該單體為丙烯腈，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯腈之聚合。

【0023】在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為至少約 10 wt%。在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物為至少 10 ppm。

#### 【圖式簡單說明】

【0024】已揭示的技術的這些和其它特徵以及優點在現在將藉由實施例的方式，參考附圖式，在實施態樣中具

體地說明，其中：

【0025】圖 1 為提供已揭示的技術的說明性實施態樣的結果的圖表；以及

【0026】圖 2 為提供已揭示的技術的說明性實施態樣的結果的圖表。

### 【實施方式】

【0027】下文一般性描述已揭示的技術係提供一種協乘性組成物，其係用於抑制不飽和可聚合單體的聚合，諸如，但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、丙烯醛及/或丙烯腈單體。更具體地，已揭示的技術係提供用於抑制丙烯酸及/或甲基丙烯酸聚合的協乘性組成物。

【0028】利用已揭示的協乘性組成物及方法，涉及該上述單體的製造商允許系統在需要維護停機之前保持運行一段更長時間，這將提高生產率並且降低清潔該設備的成本。該技術亦降低了該上述單體的不受控制的聚合的安全風險，諸如，但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醛及/或丙烯腈單體。

【0029】本技術提供一種協乘性聚合抑制劑組成物。在一些實施態樣中，該協乘性聚合組成物包含銅化合物和錳化合物。這些化合物可溶於水或不溶於水。

【0030】在一些實施態樣中，該銅化合物為銅鹽，且該錳化合物為錳鹽。在一些實施態樣中，該銅化合物係選自，但不限於，乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯

化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II)、甲酸銅(II)、丙酸銅(II)、油酸銅(II)，或其之組合。該所屬技術領域具通常知識者應可理解，該銅化合物可選自提供類似效果的任何銅(II)化合物。

【0031】在一些實施態樣中，該銅化合物為至少 100 ppm。在其它實施態樣中，該銅化合物為至少 200 ppm，且在其它實施態樣中，為至少 500 ppm。在一些實施態樣中，該銅化合物為少於 500,000 ppm，且在其它實施態樣中，該銅化合物為少於 100,000 ppm。在一些實施態樣中，該銅化合物為介於約 500 ppm 至約 100,000 ppm 間。

【0032】在一些實施態樣中，該銅化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。在其它實施態樣中，該銅化合物為介於約 0.02 wt% 至 20 wt% 間，且在其它實施態樣中，介於約 0.05 wt% 至 10 wt% 間。

【0033】在一些實施態樣中，該錳化合物係選自，但不限於，乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)，或其之組合。該所屬技術領域具通常知識者應可理解，該錳化合物可選自提供類似效果的任何錳(II)化合物。

【0034】在一些實施態樣中，該錳化合物為至少 100 ppm。在其它實施態樣中，該錳化合物為至少 200 ppm，且在其它實施態樣中，為至少 500 ppm。在一些實施態樣中，該錳化合物為少於 500,000 ppm，且在其它實施態樣

中，該錳化合物為少於 100,000 ppm。在一些實施態樣中，該錳化合物為介於約 500 ppm 至約 100,000 ppm 間。

【0035】在一些實施態樣中，該錳化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。在其它實施態樣中，該錳化合物為介於約 0.02 wt% 至 20 wt% 間，且在其它實施態樣中，為介於約 0.05 wt% 至 10 wt% 間。

【0036】在本技術的另一方面，提供了一種協乘性聚合抑制劑組成物。該協乘性聚合抑制劑組成物包含銅化合物或錳化合物，以及陽離子聚合物。在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物包含銅化合物及陽離子聚合物。在其它實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物包含錳化合物及陽離子聚合物。

【0037】在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物包含銅化合物，其中該銅化合物包含乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II) (copper(II)dithiocarbamate)、甲酸銅(II)、丙酸銅(II)、油酸銅(II)，或其之組合。

【0038】在一些實施態樣中，該錳化合物包含乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)，或其之組合。

【0039】在一些實施態樣中，該陽離子聚合物包含聚二烯丙基二烷基銨鹽、由胺和環鹵醇或二鹵烷烴形成的聚合物、環氯醇-二烷基胺聚合物、環氯醇-二烷基胺-乙二胺

聚合物、由乙烯基三烷基銨鹽形成的聚合物、聚鋁鹽、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合物、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺的聚合物、聚[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨鹽、聚甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨鹽，或其之組合。在其它實施態樣中，該陽離子聚合物係選自，但不限於，由下列所組成之群組：聚二烯丙基二烷基銨鹽、由胺和環鹵醇或二鹵烷烴形成的聚合物、環氧醇-二烷基胺聚合物、環氧醇-二烷基胺-乙二胺聚合物、由乙烯基三烷基銨鹽形成的聚合物、聚鋁鹽、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯的聚合物、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺的聚合物、聚[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨鹽、聚甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨鹽，或其之組合。在一些實施態樣中，該陽離子聚合物為  $[Al(OH)_nCl_{3-n}]_m$ ，其中  $n = 1.0$  至  $2.5$ ， $m \leq 20$ 。

**【0040】** 在一些實施態樣中，該陽離子聚合物具有大於 500 之分子量。在一些實施態樣中，該陽離子聚合物包含複數個重複單元。在此實施態樣中，至少 20% 的該重複單元帶正電荷，在其它實施態樣中，至少 50% 的該重複單元帶正電荷，在其它實施態樣中，至少 80% 的該重複單元帶正電荷。

**【0041】** 在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物包含至少 100 ppm 的該銅鹽，及至少 100 ppm 的該陽離子聚合物。在一些實施態樣中，該銅鹽或錳鹽為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。在一些實施態樣中，該陽離子聚

合物為介於約 0.01 wt% 至約 90 wt% 間。

【0042】在本技術的另一方面，提供了一種協乘性聚合抑制劑組成物，其包含啡噻吡及錳鹽。

【0043】在一些實施態樣中，該錳鹽包含乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、乙醯丙酮錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳)、環戊二烯基三羰基錳，或其之組合。

【0044】在一些實施態樣中，該啡噻吡為至少 100 ppm 及該錳鹽為至少 100 ppm。在一些實施態樣中，該啡噻吡為介於約 0.01 wt% 至約 80 wt% 間，在一些實施態樣中，為介於約 0.02 wt% 至約 50 wt% 間，及在其它實施態樣中，為介於約 0.05 wt% 至 20 wt% 間。

【0045】在一些實施態樣中，該錳鹽為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間，在一些實施態樣中，為介於約 0.02 wt% 至約 20 wt% 間，及在其它實施態樣中，為介於約 0.05 wt% 至 10 wt% 間。

【0046】在本技術的另一方面，提供了一種抑制不飽和單體的聚合之方法。在一些實施態樣中，提供了一種抑制丙烯酸及甲基丙烯酸的聚合之方法。該所屬技術領域具通常知識者應可理解，該方法可抑制其它不飽和可聚合單體的聚合，諸如，但不限於，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醛，及/或丙烯腈單體。

【0047】該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加

到丙烯酸或類似單體製造系統或其組件中。這種製造系統及組件的實施例包含，但不限於，單體吸收塔、單體蒸餾塔及/或單體純化塔。在一些實施態樣中，將該協乘性聚合抑制劑加入到粗製單體流中。在一些實施態樣中，將該協乘性聚合抑制劑加入到單體-溶劑混合流中。在其它實施態樣中，將該協乘性聚合抑制劑加入到粗製甲基丙烯酸或丙烯酸流中。

**【0048】** 在一些實施態樣中，本方法之該協乘性聚合抑制劑組成物包含銅鹽及錳鹽。該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯醛，及/或丙烯腈單體之聚合。

**【0049】** 在一些實施態樣中，本方法之該協乘性聚合抑制劑組成物係該粗製單體流的至少 10 ppm。在一些實施態樣中，該粗製單體流為丙烯酸或甲基丙烯酸流。在其它實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物係該粗製單體流的約 10 wt%。

**【0050】** 在本技術的另一方面，提供了一種抑制不飽和單體的聚合之方法。在一些實施態樣中，提供了一種抑制甲基丙烯酸聚合之方法。該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加到單體製造系統或其組件中。在一些實施態樣中，該單體製造系統係甲基丙烯酸製造系統或其組件，其中該組成物包含，銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物。

**【0051】** 在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物濃度係該粗製單體流的至少 10 ppm。在一些實施態樣

中，該協乘性聚合抑制劑組成物係該粗製單體流的約 10 wt%。

【0052】在本技術的另一方面，提供了一種抑制甲基丙烯酸之方法。該方法包含將協乘性聚合抑制劑組成物添加到甲基丙烯酸製造系統或其組件中，該組成物包含，噻吡及錳鹽。

【0053】在一些實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物係該粗製單體流的至少 10 ppm。在其它實施態樣中，該協乘性聚合抑制劑組成物係該粗製單體流的約 10 wt%。

#### 實施例

【0054】以下實施例中將進一步描述本發明，這些實施例應視為說明性的，且不應被解釋為縮小本發明的範圍或將該範圍限制於任何特定的發明實施態樣。

【0055】透過誘導時間試驗，藉由在熱油浴中加熱丙烯酸(加入或不加抑制劑)並測量該混合物變混濁或失去流動性之前的時間來測試丙烯酸聚合抑制。例如，流動性可以藉由凝膠形成及/或增加的黏度來確定。可以將水或其它溶劑(這些溶劑可以包含，但不限於甲苯、甲基異丁基酮或乙酸乙酯)加入丙烯酸中進行測試。該試驗可在惰性氣體氣氛(即氮氣，或氬氣)中，或在空氣或氧氣中進行。將該混合物變混濁或凝膠化(即失去流動性)之前的時間記錄為誘導時間，其中較長的誘導時間意旨抑制聚合的效率更高。

【0056】在以下實施例中，標準化測試條件被設定為：在浸入設定在 140°C 的熱油浴中的測試瓶中加熱 20 mL 蒸餾的丙烯酸和 1 mL 去離子水，並將用於測試的抑制劑添加至該混合物，且在將該測試瓶浸入熱油浴之前，將該混合物充分混合。在整個過程中保持 50 mL/min 的空氣鼓泡。記錄該混合物由澄清變為混濁或凝膠化的時間為誘導時間。

#### A. 銅鹽及錳鹽之協乘性組合物

【0057】確定錳 (Mn) 鹽 (例如乙酸錳 (II)) 和銅 (Cu) 鹽 (例如乙酸銅 (II)) 的該協乘性組合物比單獨使用各金屬鹽的表現得較好。這種協乘性組成物在用於丙烯酸製造的市場中也表現出明顯優於現有的抑制劑。例如，這種抑制劑包含，但不限於對苯二酚 (HQ)、啡噻吡 (PTZ)、MEHQ、4-OH TEMPO、二硫胺基甲酸銅、亞硝基苯，及/或乙酸錳。

【0058】表 1 提供了錳鹽及銅鹽的該協乘性組合物的測試結果。表 1 顯示了來自 Mn 及 Cu 鹽的該協乘性組合物的聚合抑制的顯著改善效果。實驗 1 為沒有添加任何抑制劑的空白對照組。實驗 9 包含廣泛使用的三種抑制劑 (對苯二酚 (HQ)、啡噻吡 (PTZ) 和二硫胺基甲酸銅 (CB)) 的組合。

表1. 抑制劑於丙烯酸中之誘導時間

實驗	HQ <sup>a</sup> (ppm)	PTZ <sup>b</sup> (ppm)	Mn (II) <sup>c</sup> (ppm)	Cu (II) <sup>d</sup> (ppm)	陽離子聚合物 <sup>e</sup> (ppm)	誘導時間 (mins)
1						26 <sup>f</sup>
2				4		26
3			4			71
4			2	2		626
5			9	2		743
6			6	1		659
7			6	3		1012
8		10				75
9	7	10		2 <sup>g</sup>		164
10	7	10		2 <sup>g</sup>	50 (Cat. A)	388
11	7	10		2	50 (Cat. A)	381
12				2 <sup>g</sup>	50 (Cat. A)	215
13	7	10		2 <sup>g</sup>	25 (Cat. A)	316
14	7	10		2 <sup>g</sup>	50 (Cat. B)	458
15	7	10		2 <sup>g</sup>	50 (Cat. C)	333
16	7	10		2 <sup>g</sup>	50 (Cat. D)	496
17	7	10	2		50 (Cat. A)	803
18	7	10	2			649
19		10	2			655
20	7	10	2	2		650

a. 溶液中的對苯二酚濃度(基於丙烯酸的量)

b. 溶液中的啡噻吡濃度(基於丙烯酸的量)

c. 溶液中的Mn鹽濃度(基於丙烯酸的量)(以乙酸錳的形式添加)

d. 溶液中的Cu鹽濃度(基於丙烯酸的量)(以乙酸銅的形式添加)

e. 溶液中的陽離子聚合物濃度(基於丙烯酸的量)

f. 沒有任何添加劑

g. 銅鹽以二丁基二硫胺基甲酸銅的形式而非以乙酸銅的形式添加

【0059】在表1的實驗2-7的結果中說明了Mn及Cu化合物(即鹽類)的組合物提供了協乘性效應，並且具有優於市場上所使用的抑制劑(如實驗9)的性能，或優於單獨使用時(實驗2及3)的單一金屬。

#### B. 銅/錳鹽及陽離子聚合物之協乘性組合物

【0060】表1中的實驗10-17說明了銅或錳鹽及陽離子

聚合物的該協乘性組合物比用於丙烯酸製造的市場中的現有抑制產品提供了顯著更好的聚合抑制效果。所測試的這種陽離子聚合物的實施例包含聚二烯丙基二甲基氯化銨、環氯醇-二甲胺-乙二胺的聚合物、聚氯化鋁及環氯醇-二甲胺的聚合物。(參考下表 2。)

表2. 陽離子聚合物之說明	
Cat. A	聚二烯丙基二甲基氯化銨
Cat. B	環氯醇-二甲胺-乙二胺的聚合物
Cat. C	聚氯化鋁
Cat. D	環氯醇-二甲胺的聚合物

#### C. 啡噻吡(PTZ)及錳鹽的協乘性組合物

【0061】表 1 中的實驗 17-20 說明了 PTZ 及錳化合物的組合物比用於丙烯酸製造的市場中的現有抑制產品提供了顯著更好的聚合抑制效果。

【0062】雖然已經描述了已揭示的技術的實施態樣，但應理解的為，本發明不限於此，並且可以在不脫離已揭示的技術的情況下進行修改。已揭示的技術的範圍由所附之申請專利範圍限定，並且在字面上或藉由等同的方式落入申請專利範圍的含義內的所有裝置、流程和方法係意旨包含於其中。

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種協乘性聚合抑制劑組成物，其中該組成物為：

(a) 銅化合物及錳化合物之組合；

(b) 銅化合物、錳化合物、對苯二酚及啡噻吡之組合；或

(c) 包含陽離子聚合物及銅化合物或錳化合物之組合。

### 【第2項】

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該銅化合物為選自由下列所組成之群組之銅鹽：乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II) (copper(II) dithiocarbamate)、甲酸銅(II)、丙酸銅(II)，及油酸銅(II)。

### 【第3項】

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該錳化合物為選自由下列所組成之群組之錳鹽：乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II) (manganese (II) dithiocarbamate)、乙醯丙酮錳(II) (manganese (II) acetylacetonate)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳(tricarbonyl (methylcyclopentadienyl)manganese)、環戊二烯基三羰基錳(cyclopentadienyl manganese tricarbonyl)，或其之組合。

**【第4項】**

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該銅化合物為至少100 ppm。

**【第5項】**

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該錳化合物為至少100 ppm。

**【第6項】**

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該銅化合物為介於約0.01 wt%至約50 wt%間。

**【第7項】**

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(a)或(b)及該錳化合物為介於約0.01 wt%至約50 wt%間。

**【第8項】**

如申請專利範圍第1項所述之組成物，其中該組成物為(c) 包含

銅化合物或錳化合物；以及

陽離子聚合物之組合。

**【第9項】**

如申請專利範圍第8項所述之組成物，其中該銅化合物為選自由下列所組成之群組之銅鹽：乙酸銅(II)、氧化銅(II)、硫酸銅(II)、氯化銅(II)、二硫胺基甲酸銅(II)(copper (II) dithiocarbamate)、甲酸銅(II)、丙酸銅

(II)，及油酸銅(II)。

**【第 10 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該錳化合物為選自由下列所組成之群組之錳鹽：乙酸錳(II)、氧化錳(II)、硫酸錳(II)、氯化錳(II)、二硫胺基甲酸錳(II)、乙醯丙酮錳(II)、甲酸錳(II)、丙酸錳(II)、油酸錳(II)、三羰基(甲基環戊二烯基)錳、環戊二烯基三羰基錳，或其之組合。

**【第 11 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該陽離子聚合物具有大於 500 之分子量。

**【第 12 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該陽離子聚合物包含複數個重複單元，且其中至少 20% 的該重複單元帶正電荷。

**【第 13 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該陽離子聚合物為  $[Al(OH)_nCl_{3-n}]_m$ ，其中  $n = 1.0$  至  $2.5$ ， $m \leq 20$ 。

**【第 14 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該陽離子聚合物係選自由以下所組成之群組：聚二烯丙基二烷基銨鹽、由胺和環鹵醇或二鹵烷烴形成的聚合物、環氯醇-二烷基胺聚合物、環氯醇-二烷基胺-乙二胺聚合物、由乙烯基三烷基銨鹽形成的聚合物、聚鋁鹽、二烷基胺基烷基

(甲基)丙烯酸酯的聚合物、二烷基胺基烷基(甲基)丙烯醯胺的聚合物、聚[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨鹽，或聚甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨鹽。

**【第 15 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該銅化合物或錳化合物在該組成物中為至少 100 ppm，且該陽離子聚合物為至少 100 ppm。

**【第 16 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該銅化合物或錳化合物為介於約 0.01 wt% 至約 50 wt% 間。

**【第 17 項】**

如申請專利範圍第 8 項所述之組成物，其中該陽離子聚合物為介於約 0.01 wt% 至約 90 wt% 間。

**【第 18 項】**

一種抑制不飽和可聚合單體的聚合之方法，該方法包含：

將協乘性聚合抑制劑組成物添加到單體製造系統或其組件中，其中該組成物為：

- (a) 銅鹽和錳鹽之組合；
- (b) 銅化合物、錳化合物、對苯二酚及啡噻吡之組合；或
- (c) 包含陽離子聚合物及銅化合物或錳化合物之組合。

**【第 19 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該單體為甲基丙烯酸，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸之聚合。

**【第 20 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該單體為丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸酯之聚合。

**【第 21 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該單體為甲基丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸酯之聚合。

**【第 22 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該單體為丙烯醛，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯醛之聚合。

**【第 23 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該單體為丙烯腈，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯腈之聚合。

**【第 24 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該協乘性聚合抑制劑組成物為 (a) 或 (b) 且該組成物為至少 10 ppm。

**【第 25 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該協乘性聚合抑制劑組成物為 (a) 或 (b) 且該組成物為約 10 wt%。

**【第 26 項】**

如申請專利範圍第 18 項所述之方法，其中該協乘性聚合抑制劑組成物為 (c) 包含銅鹽或錳鹽，以及陽離子聚合物之組合。

**【第 27 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該單體為甲基丙烯酸，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸之聚合。

**【第 28 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該單體為丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯酸酯之聚合。

**【第 29 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該單體為甲基丙烯酸酯，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制甲基丙烯酸酯之聚合。

**【第 30 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該單體為丙烯醛，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯醛之聚合。

**【第 31 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該單體為丙烯腈，且該協乘性聚合抑制劑組成物抑制丙烯腈之聚合。

**【第 32 項】**

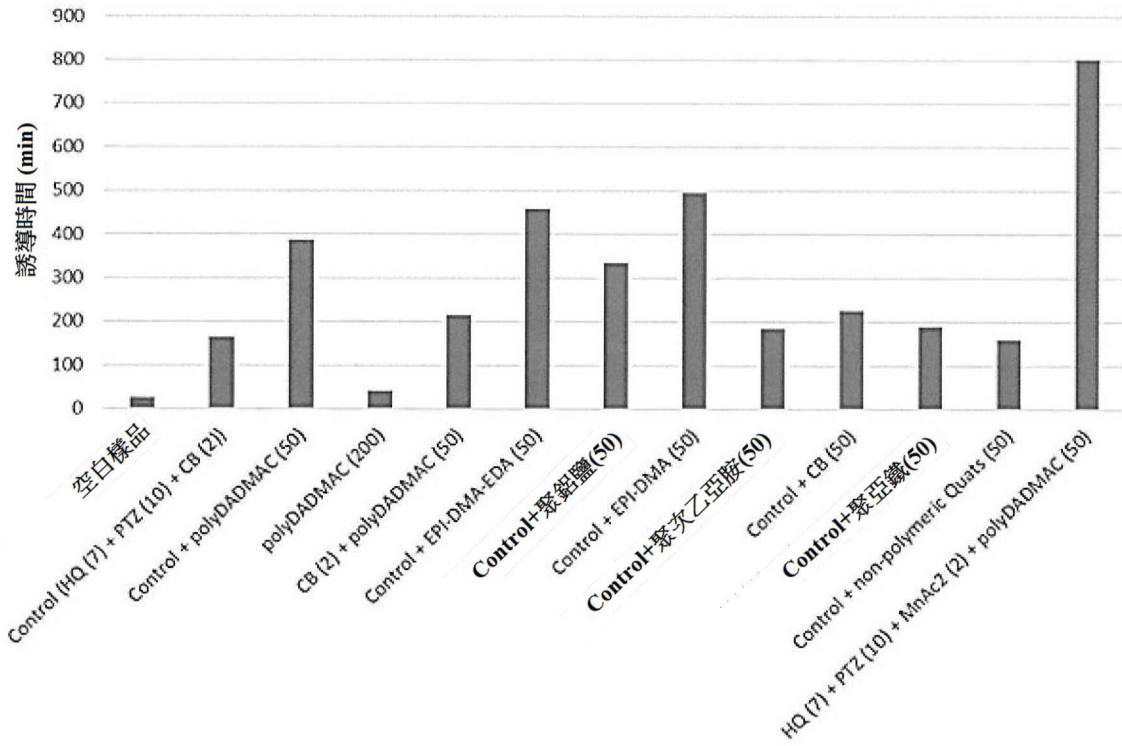
如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該協乘性聚

合抑制劑組成物為至少 10 ppm。

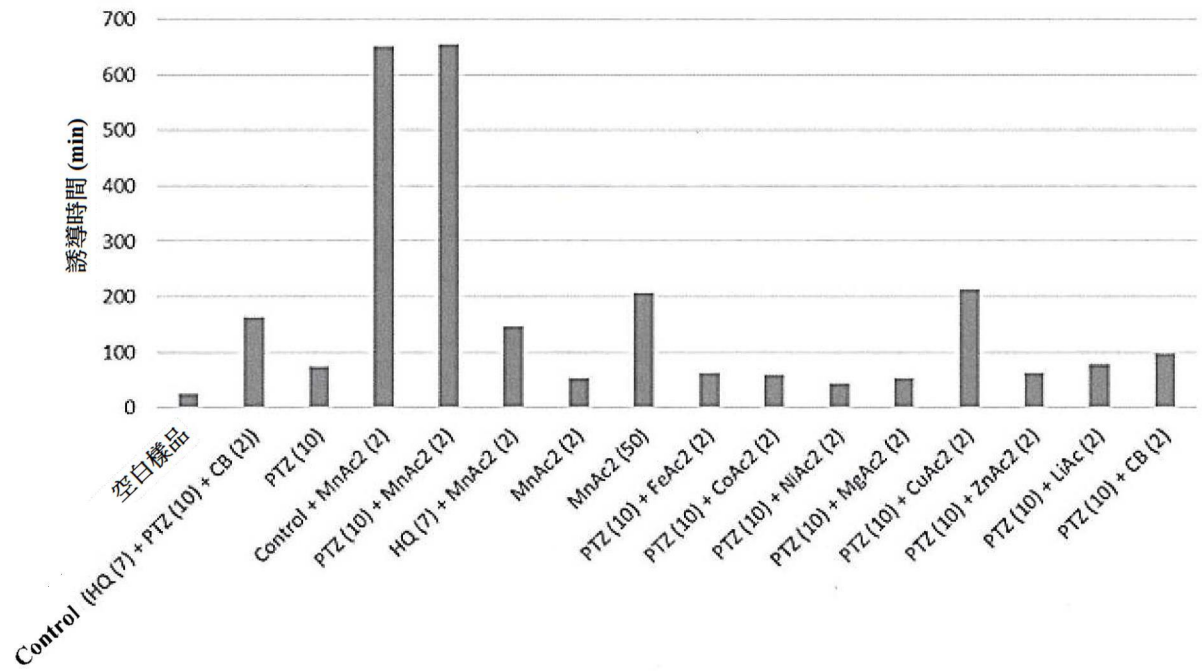
**【第 33 項】**

如申請專利範圍第 26 項所述之方法，其中該協乘性聚合抑制劑組成物為約 10 wt%。

## 【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】