



(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 I580671 B

(45) 公告日：中華民國 106 (2017) 年 05 月 01 日

(21) 申請案號：101120624

(22) 申請日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 08 日

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

C07C50/02 (2006.01)

C07C251/20 (2006.01)

(30) 優先權：2011/06/13 美國

13/158,979

(71) 申請人：奈寇公司 (美國) NALCO COMPANY (US)

美國

(72) 發明人：瑪希爾 強納森 MASERE, JONATHAN (GB)

(74) 代理人：閻啟泰；林景郁

(56) 參考文獻：

US 4003800

US 6376728B1

US 7651635B1

審查人員：張子威

申請專利範圍項數：21 項 圖式數：1 共 25 頁

(54) 名稱

用來抑制乙烯單體聚合之協同組合

SYNERGISTIC COMBINATION FOR INHIBITING POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

(57) 摘要

本發明提供一種用來在液體內抑制反應性單體之非期望聚合的方法。該方法包含對該液體單體組合使用甲基醌與醌二醯亞胺。該組合具有令人意外之協同效應。因此，該組合以某些比率可產生實際上 100% 之抑制。

The present invention provides a method for inhibiting unwanted polymerization of reactive monomers within a liquid. The method comprises the combined usage of a quinone methide with a quinone diimide to the liquid monomer. This combination has an unexpected synergistic effect. Thus, in some ratios, the combination results in practically 100% inhibition.

指定代表圖：

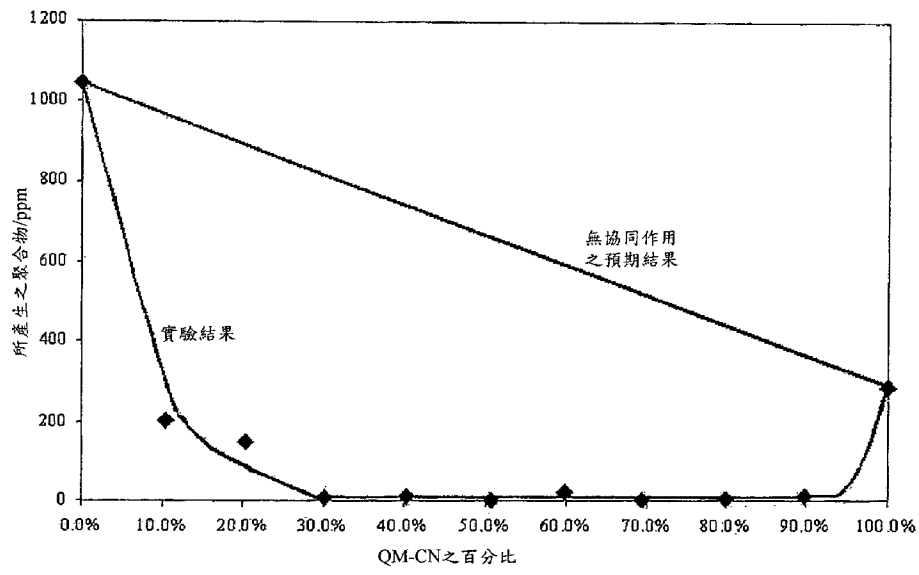
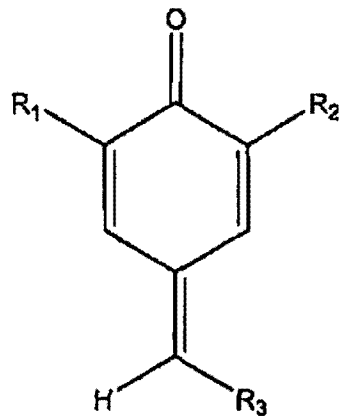
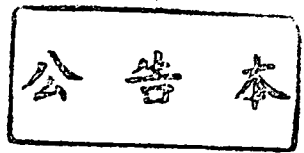


圖1

特徵化學式：





# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：(01120624) C07C7/50 (2006.01)  
 ※申請日：(01.6.8) 50/52 (2006.01)  
 ※IPC 分類： 25/20 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

用來抑制乙烯單體聚合之協同組合

SYNERGISTIC COMBINATION FOR INHIBITING  
 POLYMERIZATION OF VINYL MONOMERS

## 二、中文發明摘要：

本發明提供一種用來在液體內抑制反應性單體之非期望聚合的方法。該方法包含對該液體單體組合使用甲基醌與醌二醯亞胺。該組合具有令人意外之協同效應。因此，該組合以某些比率可產生實際上 100% 之抑制。

## 三、英文發明摘要：

The present invention provides a method for inhibiting unwanted polymerization of reactive monomers within a liquid. The method comprises the combined usage of a quinone methide with a quinone diimide to the liquid monomer. This combination has an unexpected synergistic effect. Thus, in some ratios, the combination results in practically 100% inhibition.

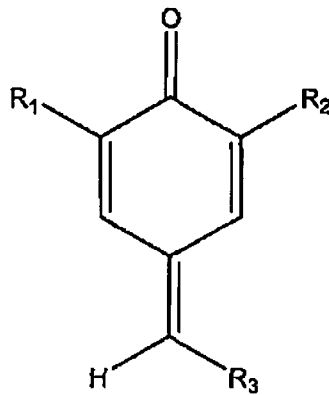
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 六、發明說明：

### 【相關申請案之交互參考】

無。

### 【關於聯邦贊助研究或發展之聲明】

不適用。

### 發明背景

#### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於含有甲基醯及醯二醯亞胺之物質之組成物，及使用其抑制非期望聚合之方法。

#### 【先前技術】

如美國專利案第 7,651,635 號中所述，甲基醯用於抑制乙烯芳族單體聚合。許多該等單體因其高反應性而可在其製造、處理、加工、儲存及使用之不同階段中非期望地聚合。因為消耗有價值之單體且因為需要額外純化步驟以自製程設備及自單體產品移除非期望之聚合物，故非期望之聚合反應導致生產效率之損失。在純化製程期間，非期望之聚合反應因其形成非期望之聚合物而尤其對乙烯芳族單體構成問題。純化製程在高溫下進行。甚至在無促進聚合之污染物時，乙烯單體，尤其如苯乙烯之芳族乙烯單體，可在高溫下進行自引發聚合。所得聚苯乙烯為線性的，可溶於苯乙烯單體中，且因此可污染該單體產品。需要防止非期望之聚合。

已研發兩類化合物以防止非期望之聚合反應，亦即，抑制劑及阻滯劑。只要連續添加抑制劑至製程流，即可有

效防止聚合反應發生。然而，除非連續補充，否則抑制劑迅速消耗。當在由於機械或其他操作原因之緊急停機情況下無法添加更多抑制劑時，先前添加之抑制劑將迅速消耗。在抑制劑完全消耗時，非期望之聚合反應將於其後發生，未有減弱。另一方面，阻滯劑降低聚合反應之速率，儘管其不如抑制劑有效。抑制劑迅速消耗，而阻滯劑消耗則不如抑制劑快但有效保持聚合物之含量較低，因此其在無法補充抑制劑之緊急停機條件情況下更為可靠。

起初僅使用諸如硫及二硝基酚(DNP)化合物(包括 2,6-二硝基酚、2,4-二硝基甲酚及 2-第二丁基-4,6-二硝基酚(DNBP))之阻滯劑以防止非期望之聚合反應。

然而，DNP 及硫阻滯劑分別釋放  $\text{NO}_x$  及  $\text{SO}_x$  排放物。此外，DNP 型阻滯劑為高毒性的，因此存在對其無毒替代物的顯著需求。一類希望充當 DNP 之更安全替代阻滯劑的化合物係基於甲基醯結構。甲基醯在靜態條件下降低聚合物形成速率且不需頻繁再饋入至製程流中。甲基醯化合物之實例係在美國專利案第 4,003,800 號中。然而，該等化合物由於甲基醯位置 7 上之烷基取代基而穩定性不足，無法持續用於工業情形中。更多穩定甲基醯之其他應用可見於美國專利案第 5,583,247 號及第 7,045,647 號中。

如美國專利案第 5,750,765 號、第 5,670,692 號、第 6,926,820 號及第 7,651,635 號中所教示，穩定甲基醯已證明可有效用於防止苯乙烯及其他乙烯芳族單體過早聚合且為綠色無毒替代物。因此，使用包含甲基醯之組成物來抑制

非期望聚合之有效方法存在明確效用及創新。

而後，使用兩類抑制劑，其為二烷基羥基胺(包括羥基丙基羥基胺(HPHA))及穩定氮氧自由基。其他抑制劑已自那時使用。實例為 N,N'-二烷基苯二胺、N,N'-二芳基苯二胺、N-芳基-N'-烷基苯二胺。醌二醯亞胺化合物亦為另一類抑制劑。醌二醯亞胺之使用係教示於美國專利案第 4,774,374 號、美國專利案第 5,562,863 號、美國專利案第 6,184,276 號、美國專利案第 6,447,649 號及美國專利案第 6,592,722 號中。

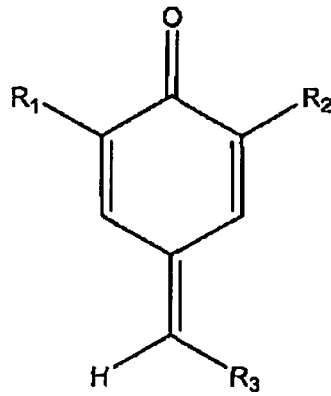
為確保在裝置故障情況下之安全，典型地不單獨使用抑制劑，而常與阻滯劑組合使用抑制劑。

此部分中描述之技術不意欲承認本文中所提及之任何專利、公開案或其他資訊為本發明之「先前技術」，除非如此明確指出。另外，此部分不應理解為意謂已進行搜尋或不存在如 37 C.F.R. § 1.56(a)中所定義之其他相關資訊。本申請案所引用之任何及全部專利案、專利申請案及其他參考文獻藉此以全文引用的方式併入。

#### 【發明內容】

本發明之至少一個具體實例係關於在液體中抑制乙烯單體聚合的方法，其包含添加包含化合物 A 及化合物 B 之組成物至該等單體，其中：

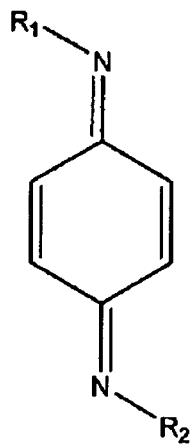
化合物 A 為具有下式之甲基醌化合物：



其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為 H、 $C_4$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{12}$  環烷基、 $C_7$  至  $C_{15}$  苯基烷基及其任何組合。 $R_1$  及  $R_2$  較佳為第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基；最佳為第三丁基、第三戊基或第三辛基，且  $R_3$  較佳為芳基或經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、烷氧基、硝基、胺基及羧基取代之芳基，且  $R_3$  亦較佳為脞、甲氧基、4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基、炔基或較佳經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、烷氧基、硝基、胺基及羧基取代之苯基取代炔基；

本發明之至少一個具體實例係關於包含化合物 A 及化合物 B 之組成物，其中：

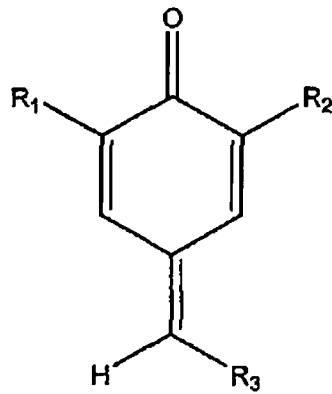
化合物 B 為具有下式之醌二醯亞胺化合物：



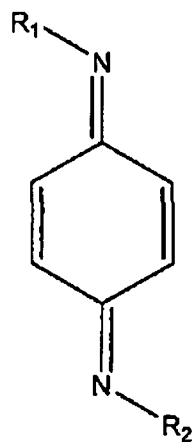
其中取代基  $R_1$  及  $R_2$  為相同或不同的，且為烷基、芳基、烷芳基、芳烷基及其任何組合，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比為約 9:1 至約 1:9，且化合物 A 可為穩定甲基醜。甲基醜之適合實例為 7-氟基甲基醜(2-(3,5-二-第三丁基-4-側氧基亞環己-2,5-二烯基)乙腈，7-取代-甲基醜，亦稱為 2,6-二-第三丁基-7-氟基甲基醜)、4-亞苄基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-苄基甲基醜)、2,6-二-第三丁基-4-(甲氧基亞甲基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-甲氧基甲基醜)，及 2,6-二-第三丁基-4-(3,5-二-第三丁基-4-羥基亞苄基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苄基)甲基醜)。

化合物 B 可為醜二醜亞胺。醜二醜亞胺可為苯并醜二醜亞胺化合物  $N,N'$ -(亞環己-2,5-二烯-1,4-二基)二丁烷-1-胺、苯并醜二醜亞胺化合物 (E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺及其任何組合。單體可為乙烯單體。添加至單體中之該組成物之量可佔該單體之 1 ppm 至 10,000 ppm。化合物 A 與化合物 B 之重量比例可在約 9:1 與約 1:9 至約 1:1 及/或 4:6 至 6:4 之間。聚合可實質上得以抑制。聚合可在厭氧環境內得以抑制。該抑制可比基本上由化合物 B 組成之抑制劑之效用加基本上由化合物 A 組成之抑制劑之效用的線性組合更有效。

化合物 A 可為具有下式之甲基醜化合物：



其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為 H、 $C_4$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{12}$  環烷基或  $C_7$  至  $C_{15}$  苯基烷基。 $R_1$  及  $R_2$  較佳為第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基；最佳為第三丁基、第三戊基或第三辛基，且  $R_3$  亦較佳為腈、芳基、甲氧基、4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基、炔基或較佳經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、烷氧基、硝基、胺基及羧基取代之苯基取代炔基，且 (B) 為具有下式之醌二醯亞胺化合物：



其中取代基  $R_1$  及  $R_2$  為相同或不同的，且為烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比為約 9:1 至約 1:9。

甲基醯化合物可為(2-(3,5-二-第三丁基-4-側氧基亞環己-2,5-二烯基)乙腈(亦稱為7-氰基甲基醯)、2,6-二-第三丁基-4-(甲氧基亞甲基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為7-甲氧基甲基醯)、2,6-二-第三丁基-4-(3,5-二-第三丁基-4-羥基亞苄基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為7-(4-羥基-3,5-二第三丁基苄基)甲基醯)及4-亞苄基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮(亦稱為7-苄基甲基醯)。

醯二醯亞胺化合物可為N,N'-(亞環己-2,5-二烯-1,4-二基)二丁烷-1-胺、(E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺。化合物A與化合物B之重量比可在約9:1至約1:9或約4:6至6:4之間。作為乙烯單體聚合之抑制劑，化合物A與化合物B之間可存在協同作用。

#### 【實施方式】

對本申請案而言，此等術語之定義如下：

「烷氧基」意謂經由氧原子連接至母分子部分之如本文中定義之烷基。代表性烷氧基包括甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及其類似基團。

「烷基」意謂藉由移除單個氫原子而由直鏈或分支鏈飽和烴衍生之單價基團。代表性烷基包括甲基、乙基、正丙基及異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基及第三丁基、正辛基及其類似基團。

「組合」意謂組合使用兩種或兩種以上化合物以受到抑制非期望聚合之組成物。

「有效抑制量」意謂有效抑制乙烯芳族單體聚合之抑

制劑組成物之量。

「誘導時間」意謂在理想封閉系統中物質組成物在既定反應期間完全防止特定聚合物形成的一段時間。

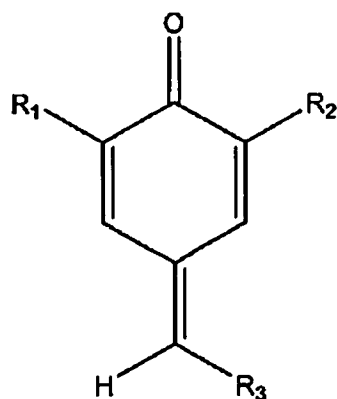
「抑制劑」意謂在誘導時間期間抑制特定聚合物形成但在誘導時間逝去之後特定聚合物以實質上與其在物質組成物不存在情況下之形成相同速率下形成的物質組成物。

「阻滯劑」意謂不具有誘導時間，但一旦添加至既定反應中，物質組成物即相對於在物質組成物不存在情況下之特定聚合物形成速率而言降低特定聚合物形成速率的物質組成物。

若上述定義或本申請案另外申明之實施方式與字典中通常使用或以引用的方式併入本申請案之來源中申明的含義(顯明或隱含)不一致，則本申請案及申請專利範圍項尤其應理解為根據本申請案中定義或實施方式而非根據常見定義、字典定義或以引用的方式併入之定義解釋。根據上述內容，當術語僅可藉由字典解釋來理解時，若該術語由 *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 第 5 版, (2005), (由 Wiley, John & Sons, Inc. 出版) 定義，則該定義應對照該術語在申請專利範圍中如何定義。

在至少一個具體實例中，本發明係關於包含甲基醌衍生物及醌二醯亞胺之組成物。該等組成物抑制乙烯單體之非期望聚合。

本發明之甲基醌衍生物通常具有以下化學結構：

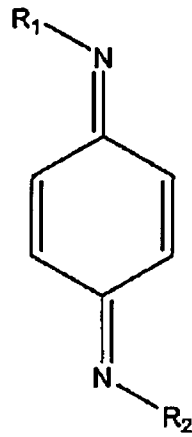


其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為 H、 $C_4$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{12}$  環烷基或  $C_7$  至  $C_{15}$  苯基烷基。 $R_1$  及  $R_2$  較佳為第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基；最佳為第三丁基、第三戊基或第三辛基。

$R_3$  較佳為芳基或經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、烷氧基、硝基、胺基、羧基或腈取代之芳基，或炔基，或經苯基或經取代之苯基取代之炔基，或經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、烷氧基、硝基、胺基、羧基取代之炔基。

甲基醌衍生物較佳為 2-(3,5-二-第三丁基-4-側氧基亞環己-2,5-二烯基)乙腈(7-取代-甲基醌，亦稱為 2,6-二-第三丁基-7-氰基甲基醌或 7-氰基甲基醌)、4-亞苄基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-苯基甲基醌)、2,6-二-第三丁基-4-(甲氧基亞甲基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-甲氧基甲基醌)，及 2,6-二-第三丁基-4-(3,5-二-第三丁基-4-羥基亞苄基)環己-2,5-二烯酮(亦稱為 7-(4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基)甲基醌)。

本發明之醌二醯亞胺化合物包含通常具有以下通式之苯并醌二醯亞胺化合物：



其中取代基  $R_1$  及  $R_2$  為相同或不同的，且為烷基、芳基、烷芳基或芳烷基。較佳苯并醌二醯亞胺化合物係選自由  $N,N'$ -二烷基-對苯并醌二醯亞胺及  $N$ -苯基- $N'$ -烷基-對苯并醌二醯亞胺組成之群。苯并醌二醯亞胺化合物亦可選自由  $N,N'$ -二-第二丁基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -甲基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -乙基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -丙基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -正丁基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -異丁基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -第二丁基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -第三丁基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -正戊基-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -(1-甲基己基)-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -(1,3-二甲基己基)-對苯并醌二醯亞胺、 $N,N'$ -雙(1,4-二甲基戊基)-對苯并醌二醯亞胺、 $N$ -苯基- $N'$ -(1,4-二甲基戊基)-對苯并醌二醯亞胺及  $N$ -苯基- $N'$ -(1,4-二甲基丁基)-對苯并醌二醯亞胺組成之群。

較佳苯并醌二醯亞胺化合物包含  $N,N'$ -(亞環己-2,5-二烯-1,4-二基)二丁烷-1-胺及  $(E)$ - $N$ -(( $E$ )-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺。

在至少一個具體實例中，目標液體環境內之非期望聚合藉由添加具有甲基醌之組成物至單體溶液而抑制。該組成物包含至少一種形式之甲基醌及至少一種形式之氧化成醌二醯亞胺的苯二胺。在製成組成物之前，苯二胺最初經氧化成醌二醯亞胺。或者，可使用市售醌二醯亞胺化合物。醌二醯亞胺隨後與甲基醌組合且其以此形式有效抑制聚合。

在至少一個具體實例中，以類似於美國專利案第 5,955,643 號中所述之方法及程序的方式進行組合，藉此使用穩定氮氧自由基與無毒苯二胺之組合在厭氧條件下抑制苯乙烯之非期望之聚合。顯著差異為在本發明中，在醌二醯亞胺與甲基醌組合中，苯二胺已氧化成醌二醯亞胺且該組合利用醌二醯亞胺替代氮氧自由基。苯二胺在注入製程流之前經氧化，而非苯二胺原位氧化成醌二醯亞胺。在至少一個具體實例中，組合由甲基醌與醌二醯亞胺組成。組成物可包含其他物質以及組合。

過去，已嘗試不同抑制劑組合。舉例而言，HTEMPO 已與其他抑制劑組合以解決單獨使用 HTEMPO 之技術與經濟缺陷。然而，該等組合未產生具有大於其組分線性加和之總抑制能力的組合。此外通常情況為抑制劑組合產生比單獨使用其組分更差而不是更好之結果。因此，相當令人意外，此醌二醯亞胺-甲基醌組合呈現如此強之協同效應，顯示出比自醌二醯亞胺之效用與甲基醌之效用之線性組合所期望更強之抗聚合活性。

而醌二醯亞胺先前已用於穩定非期望聚合，彼等先前使用之效用有力說明，該組合之效用相當令人意外。在美國專利案第 4,774,374 號中，藉由共同注入氧氣，苯二胺原位氧化成醌二醯亞胺，其用來穩定乙烯芳族單體而防止聚合。然而，苯二胺在厭氧條件中為無效的，而醌二醯亞胺-甲基醌組合在厭氧條件中或在缺氧情形下為有效的。美國專利案第 5,221,764 號描述組合使用銻化合物與苯二胺化合物，其原位產生在高溫下有效抑制丙烯酸聚合之醌二醯亞胺。

在至少一個具體實例中，醌二醯亞胺不需原位產生。美國專利案第 6,184,276 號及第 6,376,728 號教示醌二醯亞胺之使用。在美國專利案第 5,562,863 號中，醌二醯亞胺與 2,6-二-第三丁基-4-甲酚組合使用。美國專利案第 5,648,573 號教示組合使用醌二醯亞胺與羥胺。此外，美國專利案第 6,447,649 號及第 6,592,722 號教示組合使用醌二醯亞胺與穩定氮氧自由基作為乙烯單體非期望聚合之抑制劑。

在至少一個具體實例中，本發明之組成物在處理條件下有效抑制乙烯芳族單體之非期望聚合。該等處理條件包括但不限於製備、純化、蒸餾及真空蒸餾製程。作為一個典型實例，苯乙烯在介於 95°C 與 125°C 之間的溫度下經處理。本發明之組成物在此溫度範圍內有效抑制苯乙烯聚合。該等組成物尤其有效抑制苯乙烯單體聚合。

在至少一個具體實例中，本發明之方法中所用之甲基醌衍生物與醌二醯亞胺化合物之總量為足以抑制乙烯芳族

單體聚合之量。諸如系統中存在污染物及乙烯芳族單體經處理之系統處理溫度之條件將決定使用組成物之量。因此，在較高處理溫度下及單體中污染物濃度較高時需要大量抑制組成物。

甲基醌衍生物與醌二醯亞胺組成物之較佳量在單體之約 1 ppm 至約 10,000 ppm 之範圍內。此量最佳在單體之約 1 ppm 至約 1000 ppm 之範圍內。

藉由組合甲基醌化合物與醌二醯亞胺化合物，所得組成物有可能產生比在類似處理程度下量測時藉由使用任一化合物本身所得結果更有效的乙烯芳族單體聚合抑制處理。組分間隨後之協同作用或者增強之活性容許各組分之濃度降低，以致所需聚合抑制劑之總量伴隨地降低，而同時達到同等聚合抑制程度。

因而，組成物中甲基醌化合物與醌二醯亞胺化合物之莫耳百分比一般將在約 1:99 至約 99:1 之間變化，莫耳百分比較佳為約 30:70 至約 90:10。莫耳百分比最佳為約 50:50。

未限制本發明之範疇且尤其是申請專利範圍之解釋，咸信甲基醌提供使用靈活性且醌二醯亞胺提供高效用程度，其一起產生顯著協同作用。

#### 實施例

可參考以下實施例來更好地理解上文，該等實施例之提供係用於說明目的，而非意欲限制本發明之範疇。

#### 實施例 1

針對非期望之聚合物，未經抑制之溶液如下製備及測

試：在玻璃容器(Petrotest, 參考號 13-0533)中製備含有 5.25 g 苯乙烯、5 ml 正辛烷及 6 ml 二甲苯之溶液。隨後添加甲苯至該溶液直至總質量達 20.882 g。將玻璃蓋(Petrotest, 參考號 13-0514)裝配於容器上，將其置於被稱為高壓罐(Petrotest, 參考號 13-1141)之封閉反應容器內部且閉合高壓罐之蓋子。使用 8 巴高純度氮氣供應(含有小於 10 ppb 氧氣)淨化高壓罐 6 次。此舉涉及使用三通閥(Swagelok, 參考號 SS-43GXF4)，其容許填充及部分清空高壓罐以及容許在各次填充之間淨化管線。高壓罐最終使用氮氣加壓至 100 psi。將高壓罐設定為 TEST 保持 30 分鐘，其測定系統中是否存在任何洩漏。若反應器通過此洩漏測試，則將其置於 130°C 下之熱浴中 2 小時。在自熱浴移出時，使高壓罐冷卻至室溫，隨後降壓及移出玻璃容器。量測所產生聚合物之量。未經處理(對照)測試中非期望聚合物之平均濃度為 19778 ppm，標準偏差為 4032 ppm。

## 實施例 2

根據實施例 1 中之程序製備及測試針對非期望聚合物之經處理溶液。因為抑制劑均具有不同分子量，故此研究使用莫耳濃度而非每 1 千克溶液之抑制劑毫克數(ppm)。

起初，以 0.145 mM 之總抵制劑濃度(相當於 25 ppm 之 HTEMPO)進行實驗。在任何組合經測試前，甲基醌與醌二醯亞胺各自分別在 0.145 mM 之濃度下測試。其後，研究不同組合之效能。兩組分係以莫耳濃度為單位但總濃度保持恆定在 0.145 mM。甲基醌之莫耳百分比相對於醌二醯亞胺

之莫耳百分比係在 0:100 至 100:0 之範圍內。甲基醌之莫耳百分比相對於醌二醯亞胺之莫耳百分比較佳在 10:90 至 90:10 之範圍內；更佳為 30:90 至 90:10；更佳約為 50:50。

結果見於下文表 1，且亦見於圖 1。

甲基醌(莫耳%)	醌二醯亞胺(莫耳%)	聚合物(ppm)
0.0	0.0	19778
100	0	283
90	10	13.1
80	20	4.5
70	30	0.5
60	40	21.3
50	50	0.0
40	60	11.4
30	70	7.9
20	80	147
10	90	203
0	100	1045

如圖 1 中所示，製備一系列抑制劑組合之樣品。該等組合包含不同比例之甲基醌(尤其是 7-氰基甲基醌(QM-CN))與經氧化(E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺。將不同樣品抑制乙烯單體聚合之效用與 QM-CN 及 (E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺單獨之效用間「差距」的線性表示進行比較。資料顯示當甲基醌之比例在該組合之 30%與 90%之間時，抑制劑幾乎為 100%有效，且甚至當在此範圍外時，該組合仍比單獨醌二醯亞胺或甲基醌更有效。因此，兩者之所有組合似乎皆存在令人意外之協同效應。

儘管本文中詳細展示及描述本發明之特定較佳具體實例，但本發明可以許多不同形式實施。本揭示案為本發明之背景及原理的例證且不意欲將本發明限制於所說明之特定具體實例。本文中無論何處提及之全部專利、專利申請案、科學論文及任何其他引用材料皆以全文引用的方式併入。此外，本發明涵蓋一些或全部本文中明確描述及併入本文中之各種具體實例的任何可能組合以及排除本文中明確描述及/或併入之各種具體實例中一個、一些或除一個以外全部具體實例的組合。

以上揭示內容意欲為說明性而非詳盡的。該實施方式對一般技術者將暗示許多變化及替代。所有該等替代及變化意欲包括在申請專利範圍之範疇內，其中術語「包含」意謂「包括但不限於」。熟習此項技術者可認識到本文中所描述之特定具體實例的其他等效形式，該等其他等效形式亦意欲由申請專利範圍所涵蓋。

本文中所揭示之所有範圍及參數應理解為涵蓋任何及所有歸入其中之子範圍以及端點之間的每個數字。舉例而言，「1至10」之所述範圍應視為包括介於最小值1與最大值10之間（且包括端點）的任何及所有子範圍；亦即自最小值1或1以上開始（例如1至6.1）至最大值10或10以下結束（例如2.3至9.4、3至8、4至7）的所有子範圍，且最終為此範圍內所包含的每一數字1、2、3、4、5、6、7、8、9及10。

此構成對本發明之較佳及替代性具體實例之描述。熟

習此項技術者可認識到本文中所描述之特定具體實例的其他等效形式，該等其他等效形式意欲由隨附申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

圖 1 說明展示本發明之協同抑制效應之圖表。

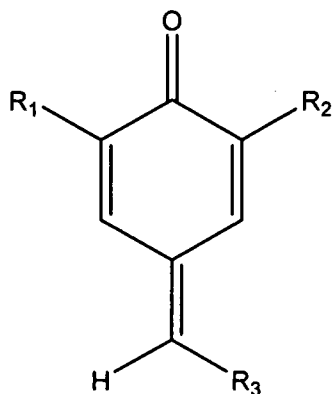
【主要元件符號說明】

無

## 七、申請專利範圍：

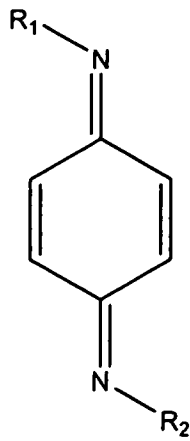
1. 一種在液體中抑制乙烯單體聚合之方法，其包含添加包含化合物 A 及化合物 B 之組成物至該等單體，其中：

化合物 A 為具有下式之甲基醌化合物：



其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為由 H、 $C_4$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{12}$  環烷基、及  $C_7$  至  $C_{15}$  苯基烷基組成之清單中選出之一者，其中  $R_1$  及  $R_2$  為相同或不同的，且  $R_3$  為芳基，或經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_4$  烷氧基、硝基、胺基及羧基取代之芳基，脞，甲氧基，4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基，炔基，或苯基取代炔基，經  $C_1$  至  $C_6$  烷基、 $C_1$  至  $C_4$  烷氧基、硝基、胺基、及羧基取代之苯基取代炔基；

化合物 B 為具有下式之醌二醯亞胺化合物：



其中  $R_1$  及  $R_2$  為相同或不同的，且為烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比為約 9:1 至約 1:9。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中化合物 A 為選自由下列物質組成之清單的穩定甲基醃：2-(3,5-二-第三丁基-4-側氧基亞環己-2,5-二烯基)乙腈；4-亞苄基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮；2,6-二-第三丁基-4-(甲氧基亞甲基)環己-2,5-二烯酮；2,6-二-第三丁基-4-(3,5-二-第三丁基-4-羥基亞苄基)環己-2,5-二烯酮；及其任何組合。

3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地選自由烷基、第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 $\alpha$ -甲基苄基、及  $\alpha, \alpha$ -二甲基苄基組成之清單。

4. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中化合物 B 為 N,N'-(亞環己-2,5-二烯-1,4-二基)二丁烷-1-胺。

5. 如申請專利範圍第 3 項之方法，其中化合物 B 為 (E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該單體為乙烯單

體。

7.如申請專利範圍第1項之方法，其中添加至該單體中之該組成物之量在該單體之1 ppm至10,000 ppm之間變化。

8.如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物A與化合物B之重量比例為約1:1。

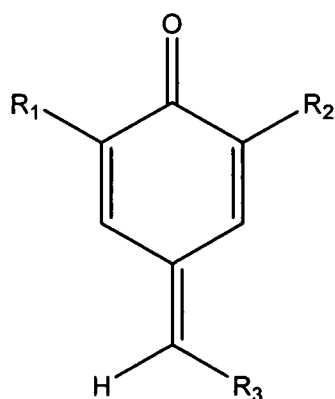
9.如申請專利範圍第1項之方法，其中化合物A與醌二醯亞胺之重量比例在4:6至6:4之範圍內。

10.如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合實質上受到抑制。

11.如申請專利範圍第1項之方法，其中該聚合在厭氧環境內受到抑制。

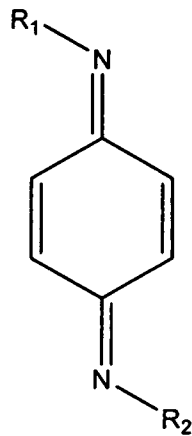
12.如申請專利範圍第1項之方法，其中該抑制比基本上由醌二醯亞胺(化合物B)組成之抑制劑之效用與基本上由甲基醌(化合物A)組成之抑制劑之效用的線性組合更有效。

13.一種組成物，其中化合物A為具有下式之甲基醌化合物：



其中  $R_1$  及  $R_2$  獨立地為 H、 $C_4$  至  $C_{18}$  烷基、 $C_5$  至  $C_{12}$  環

烷基或 C<sub>7</sub> 至 C<sub>15</sub> 苯基烷基；且 R<sub>3</sub> 為腈、芳基、甲氧基、4-羥基-3,5-二-第三丁基苯基、炔基或經 C<sub>1</sub> 至 C<sub>6</sub> 烷基、C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 烷氧基、硝基、胺基及羧基取代之苯基取代炔基，且 (B) 為具有下式之醌二醯亞胺化合物：



其中取代基 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 為相同或不同的，且為烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比為約 9:1 至約 1:9。

14. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中化合物 A 的 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 為第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 $\alpha$ -甲基苄基或  $\alpha,\alpha$ -二甲基苄基。

15. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中化合物 A 的 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 為第三丁基、第三戊基或第三辛基。

16. 如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該等甲基醌化合物為 2-(3,5-二-第三丁基-4-側氧基亞環己-2,5-二烯基)乙腈、2,6-二-第三丁基-4-(甲氧基亞甲基)環己-2,5-二烯酮、2,6-二-第三丁基-4-(3,5-二-第三丁基-4-羥基亞苄基)環己-2,5-二烯酮及 4-亞苄基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯

酮。

17.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該醌二醯亞胺化合物為 N,N'-(亞環己-2,5-二烯-1,4-二基)二丁烷-1-胺。

18.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中該醌二醯亞胺化合物為 (E)-N-((E)-4-(4-甲基戊烷-2-基亞胺基)亞環己-2,5-二烯基)苯胺。

19.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比在約 9:1 至約 1:9 之間。

20.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中化合物 A 與化合物 B 之重量比為約 4:6 至 6:4。

21.如申請專利範圍第 13 項之組成物，其中作為乙烯單體聚合之抑制劑，化合物 A 與化合物 B 之間存在協同作用。

八、圖式：

(如次頁)

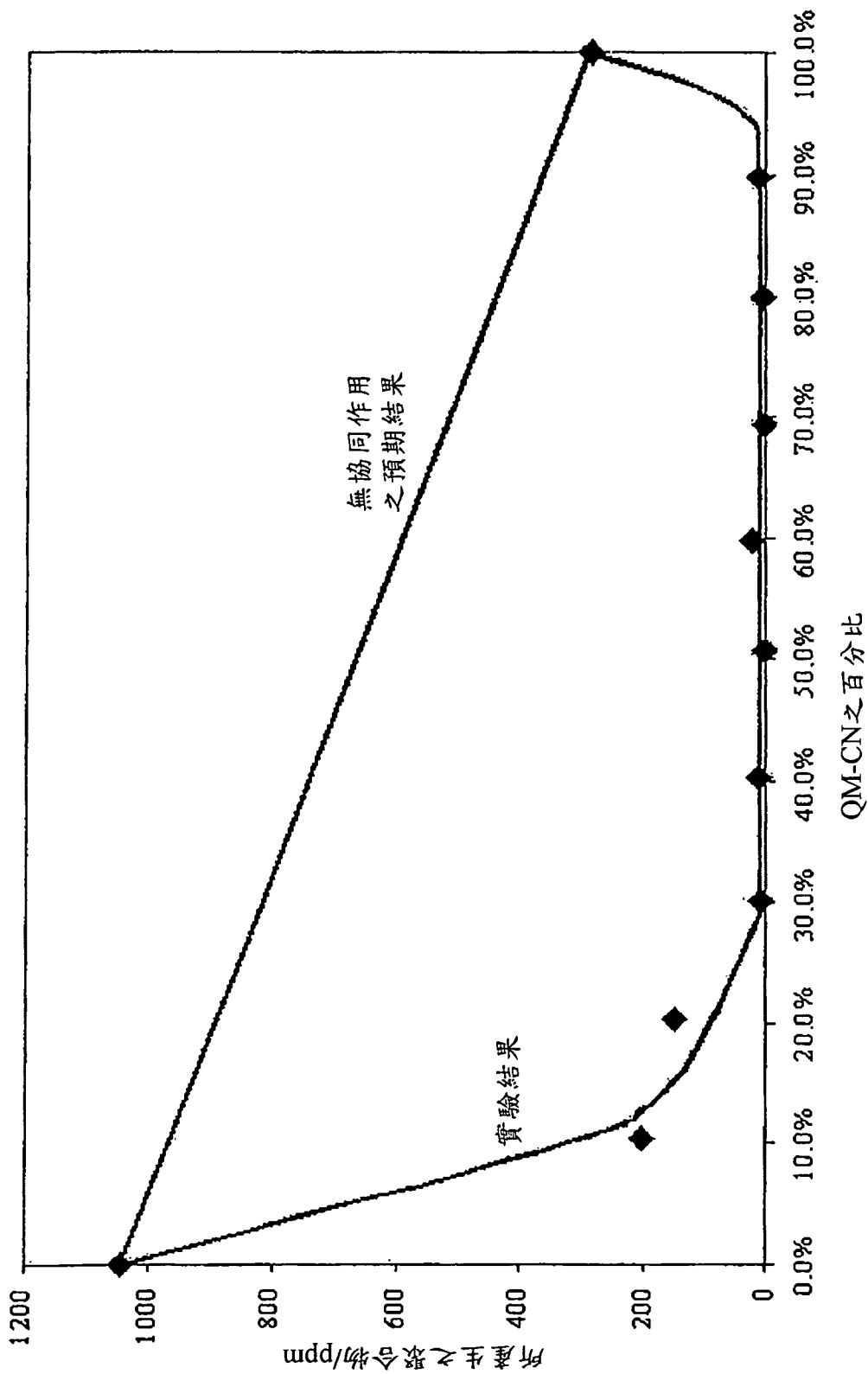


圖1