

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 7/20
C07C 11/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99111146. X

[45] 授权公告日 2005 年 5 月 18 日 [11] 授权公告号 CN 1202050C

[22] 申请日 1999. 7. 27 [21] 申请号 99111146. X [30] 优先权 [32] 1998. 7. 27 [33] JP [31] 210505/1998 [32] 1998. 7. 27 [33] JP [31] 210506/1998 [71] 专利权人 株式会社日本触媒 地址 日本大阪府 [72] 发明人 坂元一彦 大河内和夫 上村政宏 中原整 上冈正敏 审查员 赵凤阁	[74] 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公 司 代理人 严 舫
权利要求书 2 页 说明书 14 页	

[54] 发明名称 乙烯基化合物的阻聚方法
[57] 摘要

一种为(甲基)丙烯酸或其酯类在运输、储藏及/或生产过程阻止其聚合的方法, 包括加入 N-氧基化合物和水到乙烯基化合物中去; 或把 N-氧基化合物溶在水中, 而后将这种溶液在乙烯基化合物的回收、纯化及/或合成过程中添加进去, 这种方法能有效地阻止乙烯基化合物聚合。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种乙烯基化合物阻聚的方法，其特征在于包括允许一种水溶性 N-氧基化合物与 0.01 - 20 重量份的水共存，以 100 重量份的乙烯基化合物计算，其中所述 N-氧基化合物不包括亚硝酸盐。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水溶性 N-氧基化合物和水是添加到乙烯基化合物中。

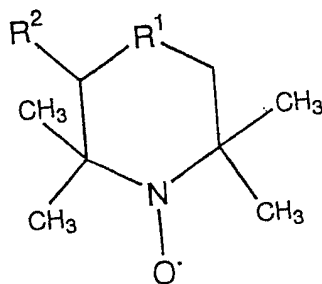
3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水是加入到水溶性 N-氧基化合物与乙烯基化合物的混合物中。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水溶性 N-氧基化合物是加入到水与乙烯基化合物的混合物中。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于乙烯基化合物是（甲基）丙烯酸。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于水溶性 N-氧基化合物的加入量对 100 重量份的乙烯基化合物为 0.0005-0.1 重量份。

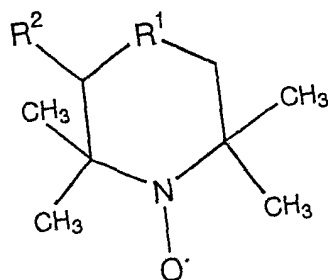
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于 N-氧基化合物是选自以下通式所代表的 N-氧基化合物组中的一种或多种



式中 R^1 代表 CHOH , CHCH_2OH , $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CHOCH_2OH , $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CHCOOH 或 $\text{C}=\text{O}$, R^2 代表 H 或 CH_2OH 。

8. 如权利要求 1 至 7 中任何一项所述的方法，其特征在于水溶性 N-氧基化合物和水是加入到贮存和 / 或运输过程中的乙烯基化合物中。

9. 一种乙烯基化合物的阻聚方法，其特征在于包含以下步骤：
 将 N-氧基化合物溶解于水中；和
 将该溶液在乙烯基化合物的回收、纯化、及 / 或合成过程中加入到乙烯基化合物中，
 其中所述 N-氧基化合物不包括亚硝酸盐。
10. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于乙烯基化合物是（甲基）丙烯酸。
11. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于 N-氧基化合物是选自以下通式所代表的 N-氧基化合物组中的一种或多种



式中 R^1 代表 CHOH , CHCH_2OH , $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CHOCH_2OH , $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, CHCOOH 或 $\text{C}=\text{O}$, R^2 代表 H 或 CH_2OH 。

12. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于 N-氧基化合物的加入量为 100 重量份的乙烯基化合物的 0.1 重量份。
13. 如权利要求 9 所述的方法，其特征在于 N-氧基化合物是溶解于水中，水的加入量为 100 重量份乙烯基化合物的 0.0005 - 10 重量份。
14. 如权利要求 9 至 13 中任何一项所述的方法，其特征在于该溶液是在乙烯基化合物的回收、纯化、及 / 或合成过程中的收集步骤、蒸馏步骤及 / 或纯化步骤中加入。

乙烯基化合物的阻聚方法

本发明是关于一种乙烯基化合物阻聚的方法。更具体地说，本发明是关于有效地阻止（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸酯在储藏，运输和生产过程中聚合的方法。

乙烯基化合物诸如（甲基）丙烯酸（即丙烯酸或甲基丙烯酸），（甲基）丙烯酸酯和丙烯腈，由于其含有活泼的乙烯基，在光和热作用下，易于自行聚合。因此，在（甲基）丙烯酸或其酯类的储藏运输和生产过程中，已被提出用各种阻聚剂防止其聚合。

作为例子，有提出用甲替醌的。日本已审查过的专利公开号 4-14121 公布了一个用一种氮氧基化合物诸如双（2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基）癸二酸酯阻止乙烯基化合物聚合的方法。

然而，本申请的发明人研究过乙烯基化合物在加了上述 N-氧基化合物后的储藏或运输中的稳定性，发现 N-氧基化合物的浓度在与乙烯基化合物的接触中逐渐减少，因而，难以在长时间中防止乙烯基化合物聚合。

在乙烯基化合物的生产过程中，特别是在回收、纯化和合成乙烯基化合物的过程中，乙烯基化合物会发生聚合。因此，已提出使用各种阻聚剂以阻止（甲基）丙烯酸或（甲基）丙烯酸酯在这些过程中聚合。

例如，日本已审查过的专利公开号 45-1054 公布一种单独用一种 N-氧基化合物诸如叔丁基氮氧化合物和 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶氧基阻止丙烯酸聚合的方法，比惯常已知的对苯二酚、吩噻嗪和氯化铜等有更好的阻聚效果。

日本已审查过的专利公开号 54-3857 公布一个在有机溶剂中用含氧气体氧化甲基丙烯醛生产甲基丙烯酸时使用 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基或 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基阻止聚合的方法。

日本已审查过的专利公开号 58-46496 公布一个用 3-氧代 2, 2, 5, 5-四甲基吡咯烷氧基或 4-乙酰氧-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基阻止 (甲基)丙烯酸或 (甲基)丙烯酸酯聚合的方法。

中国专利 CN 1052847A 公布一个 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基单独用或与对苯二酚合用阻止丙烯酸和丙烯酸酯聚合的方法, 并证明其比用二丁基二硫酸铜盐与对苯二酚合用的效果好。

日本未审查的专利公开号 6-345681 公布一个用 N-氧基化合物如 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧和 4, 4', 4''-三(2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基)亚磷酸酯与酚类化合物如对苯二酚及吩噻嗪化合物合用阻止丙烯酸酯聚合的方法。

日本未审查的专利公开号 9-316026 公布一个用 N-氧基化合物与磷化合物结合的阻止丙烯酸和丙烯酸酯在生产过程, 特别是在蒸馏过程中聚合的方法。

在生产过程中使用 N-氧基化合物的通常阻聚工艺, 例如在丙烯酸蒸馏时, 是将 N-氧基化合物溶在丙烯酸中, 通过一个泵输入蒸馏塔。

本发明人发现, 将 N-氧基化合物溶在丙烯酸中输入乙烯基化合物的回收, 纯化和合成过程的蒸馏塔中去并不足以阻止乙烯基化合物聚合。

本发明的目的是提供一种能克服已往技术中存在的问题的乙烯基化合物阻聚的方法。

本发明的另一目的是提供一种在 N-氧基化合物和特定量水的存在下稳定和阻止乙烯基化合物如 (甲基)丙烯酸和 (甲基)丙烯酸酯聚合的方法能可靠保证这些乙烯基化合物在储藏、运输和生产过程中稳定和阻聚。

按照本发明的一个方面, 用 N-氧基化合物和特定量的水阻止乙烯基化合物聚合的方法, 存在的 N-氧基化合物能更有效地阻止乙烯基化合物聚合。

按照本发明的另一方面, N-氧基化合物是被溶在水中, 以水溶液形式加入到乙烯基化合物的回收、纯化或合成过程中去。这个方法能有效地防止乙烯基化合物的聚合。

乙烯基化合物具有一个易聚合的乙烯基键, 而 N-氧基化合物包括

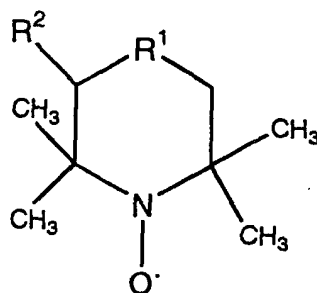
任何水溶性的 N-氧基化合物,

发明优选实施方案的详述

本发明是针对(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸酯的阻聚。

丙烯酸酯包括丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 丙烯酸丁酯, 丙烯酸 2-乙基己酯, 丙烯酸羟乙酯, 丙烯酸 2-羟丙酯, 以及诸如此类。同样, 甲基丙烯酸酯包括甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸丙酯, 甲基丙烯酸羟乙酯, 甲基丙烯酸 2-羟丙酯以及诸如此类。

按照本发明, 任何水溶性的 N-氧基化合物都可用。优选使用以下通式(1)



代表的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基: 其中, R^1 代表 CHOH 、 CHCH_2OH 、 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHOCH_2OH 、 $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHCOOH 或 $\text{C}=\text{O}$, R^2 代表 H 或 CH_2OH 。

上述 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基包括 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基, 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基, 4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基以及诸如此类。在它们中间优选的是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基, 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基等, 特别优选的是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基。这些 N-氧基化合物可以单独使用或至少 2 种以上合并使用, 在这种场合, 可以采取适当的混合比例。

更特定的, 为保证有效的稳定效果, N-氧基化合物优选加量为每 100 重量份乙烯基化合物的 0.0005 重量份或更多, 更优选的是 0.001 重量份或更多。另一方面, N-氧基化合物加入过多, 将使生产的丙烯酸污染。因此优选将加入量上限设定在 0.1 重量份, 更优选为 0.03 重量份。

水的加入量可按水在乙烯基化合物中的溶解度来调节, 然而, 优

选在每 100 重量份乙烯基化合物中溶解 0.01 重量份或更多的水, 更优选 0.02 重量份或更多, 更优选 0.05 重量份或更多。为保证阻聚效果, 另一方面, 可以规定一个水的最高加入限量为 20 重量份, 优选 5 重量份, 更优选 2 重量份。假使加入的水少于 0.01 重量份, 则难以把 N-氧基化合物浓度调到特定值, 结果导致 N-氧基化合物分解和阻聚效果不足。过多的水会降低其稳定作用, 因为水能促进乙烯基化合物的聚合反应。因而加入的水量应高至 20 重量份。但是, 将 N-氧基化合物先溶于水, 而后将 N-氧基化合物的水溶液加到乙烯基化合物中去更为可取。也可以将 N-氧基化合物加到乙烯化合物和水的混合物中去, 或可以将水加入到水溶性 N-氧基化合物与乙烯基化合物的混合物中。这样做, 同时存在三种成分, 即 N-氧基化合物、乙烯基化合物和水。可以这么假设, 三种成分的共存, 起着阻聚效果。

本发明可以用于含有杂质的乙烯基化合物, 即含有生产过程中的副产物杂质或制造乙烯基化合物的原料中的杂质。对丙烯酸来说, 含有的杂质例如有机酸如乙酸, 醛类如丙烯醛。这种情况下阻聚效果也能达到。

再者, 除添加本发明的阻聚剂之外, 也可以用通常的阻聚剂如吩噻嗪、甲替醌、二烷基二硫羧酸铜、乙酸锰和对苯二胺。

由于在乙烯基化合物中 N-氧基化合物与一定量的水共存, 在长时间内 N-氧基化合物浓度的降低被抑止。乙烯基化合物中有 N-氧基化合物和一定量的水同时存在, 比用通常的阻聚剂, 聚合的引发被推迟更长时间, 因而在储藏和运输中更有效地阻止了乙烯基化合物聚合。

在乙烯基化合物生产过程中用本发明的方法阻止聚合将作更详细的解释。

乙烯基化合物在回收、纯化和合成过程中由于加入了溶有 N-氧基化合物的水溶液而免被聚合。

通常, 丙烯酸是从一个丙烯经 2 步催化氧化得到的反应气体经下列步骤生产的: (1) 令含有丙烯酸的混合反应气与水接触以生成丙烯酸的水溶液; (2) 在共沸溶剂存在下蒸馏丙烯酸的水溶液以回收粗制丙烯酸; (3) 纯化粗制的丙烯酸。纯化过程 (3) 包括蒸馏分去低沸点的物质如乙酸和未反应的丙烯醛和蒸馏分离高沸点的物质。

本发明可用于阻止丙烯酸在上述任一过程中的聚合，亦即：（1）收集过程，（2）回收过程，和（3）纯化过程。

N-氧基化合物水溶液的加入不限于特殊方式，可以方便的方式来实现。例如，在各个过程中，N-氧基化合物的水溶液可以直接加到乙烯基化合物中。在纯化过程中，它也可以在补给线或回流线中引入。

N-氧基化合物的水溶液可以只加在收集过程（1）或加在收集过程（1），回收过程（2）和纯化过程（3）的每一过程（包括各种蒸馏）。优选将水溶液加在每一过程或每一蒸馏步骤。

在每一过程都加水溶液的场所，优选 N-氧基化合物加量的下限为每 100 重量份乙烯基化合物加 0.0005 重量份，更优选 0.001 重量份，更加优选 0.002 重量份。在每一过程，上限优选设在每 100 重量份乙烯基化合物 0.1 重量份，更优选 0.03 重量份，更优选 0.02 重量份。

若 N-氧基化合物的加入量小于 0.0005 重量份，则必需的阻聚效果不能达到，尤其当操作温度高于 100℃ 时，阻聚效果明显下降，反之，若 N-氧基化合物加入超过 0.1 重量份，则产出的丙烯酸将受到污染。

用于溶解 N-氧基化合物的水量可按所用 N-氧基化合物的品种和用量以及过程的种类而变化。然而优选设一下限为 100 重量份乙烯基化合物的 0.0005 重量份，较优选 0.001 重量份，更优选 0.002 重量份。若水之量超过 10 重量份，则产物丙烯酸的纯度将遭受损害。因此，加水量上限宜设在 10 重量份，优选 1 重量份，更优选 0.2 重量份。

N-氧基化合物在水溶液中的浓度可按 N-氧基化合物的品种或允许的水量来调节。然而，上限宜设在此 N-氧基化合物常温下水中饱和溶解度的 80% 以免储藏过程中 N-氧基化合物从其水溶液的储罐中沉淀。另一方面，N-氧基化合物的浓度下限取决于 N-氧基化合物的加入量或添加器械的性能特点，最好设在 0.1 重量份左右。

在生产过程中按照本发明阻止乙烯基化合物聚合的效果不是简单的由于每一过程或每一蒸馏中有水与 N-氧基化合物共存。按照本发明，不管生产过程本身是否有水存在，总是把 N-氧基化合物先配制成水溶液，而后加到生产过程中去，是在生产过程中防止乙烯基化合物聚合的重要条件。

例如，在收集过程（1）中，本来就有水来捕集丙烯酸，在回收过程（2）中，丙烯酸就是以水溶液形式输入蒸馏塔，照说，水存在于每一过程的部位和塔中。然而，在收集过程（1），N-氧基化合物以水溶液形式加入比以丙烯酸溶液形式加入阻止丙烯酸聚合更有效（见实施例5和比较例2）。因此，可以看出，按照本发明，将N-氧基化合物以水溶液形式加入，能增进N-氧基化合物的阻聚效果。

如上所述，在收集过程（1）和回收过程（2）中存在水。然而，在每一过程中水是被分离的。因此，在这种过程中即使存在相对大量的水，也不成问题。相反，在纯化过程（3）的蒸馏阶段，水量必须保持在一定范围内以防产物纯度降低。

例如，在收集过程（1）和回收过程（2）中，水的量可以是N-氧基化合物重量的1-1000倍，而在纯化过程（3）中，在蒸馏分离低沸点物质时，水的量可以是N-氧基化合物的1-200倍，而在蒸馏分离高沸点物质时，它应是1-50倍。

按照本发明，分子氧可以同时使用以增加对乙烯基化合物的阻聚作用。分子氧供给的方法，可以是鼓泡，或是将分子氧溶在一个溶剂中然后将其溶液加到乙烯基化合物中去。例如在纯化过程（3）中，分子氧可以气态从汽提塔或重沸器的底部供给。供给的分子氧的量，宜为蒸发的乙烯基化合物的0.1体积%。这是因为小于0.1体积%，显著效果难以达到。供给分子氧的上限由蒸馏设备操作性能来决定。然而，大的供给量需要重建设备，因此，分子氧的供给量不宜超过1.0体积%。

除了丙烯酸，本发明也适用于其他乙烯基化合物。

术语“生产”、“回收”、“纯化”和“合成”是指乙烯基化合物的反应过程和上述过程（1）-（3）。再者，这些术语包括上述过程的修改和任何为了分离一个特定沸点的物质而进行的附加蒸馏过程等。

在丙烯酸的场合，这些术语分别相当于丙烯的氧化过程，丙烯酸的回收、纯化和合成过程。在甲基丙烯酸的场合，这些术语分别相当于分离、收集、提纯从一个异丁烯气相催化氧化中得到的反应气体中的甲基丙烯酸的过程。在（甲基）丙烯酸酯的场合，这些术语除分别

相当于上述过程外还包括酯化及随后酯的纯化过程。

本发明将进一步参照下列实施例来说明。所有 ppm 是以重量作基准。

实施例 1

以每 100 重量份被处理的丙烯酸计算，将其中水含量为 2.0 重量份和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基，（以下简称 4H-TEMPO）为 0.03 重量份的溶液，被在室温下储藏在一个样品瓶中，在阻聚剂加入的 30 分钟，2 小时和 10 小时后，分别测定 4H-TEMPO 的浓度，结果如下：

起始浓度：300ppm

30 分钟后浓度：300ppm

2 小时后浓度：300ppm

10 小时后浓度：300ppm

即使经过了 10 小时，4H-TEMPO 浓度并未减少。

实施例 2

除去加入的水是每 100 重量份丙烯酸的 0.02 重量份外，其余与实施例 1 相同，结果如下：

起始浓度：300ppm

30 分钟后浓度：204ppm

2 小时后浓度：174ppm

10 小时后浓度：103ppm

2 小时后留下的 4H-TEMPO 的浓度为起始的约 60%，而 10 小时后留下的约为起始的 34%。

实施例 3

除去加入的水是每 100 重量份丙烯酸的 0.1 重量份外，其余与实施例 1 相同，结果如下：

起始浓度：300ppm

30 分钟后浓度：275ppm

2 小时后浓度：243ppm

10 小时后浓度：180ppm

2 小时后留下的 4H-TEMPO 的浓度为起始的约 80%，而 10 小时后

留下的约为起始的 60%。

比较例 1

除去加入的水是每 100 重量份丙烯酸的 0.005 重量份外，其余与实施例 1 相同，结果如下：

起始浓度：300ppm

30 分钟后浓度：152ppm

2 小时后浓度：98ppm

10 小时后浓度：10ppm

2 小时后留下的 4H-TEMPO 浓度为起始的三分之一，而 10 小时后留下的约为起始的 3%。

从实施例 1-3 与比较例 1 的比较，很明显，当特定量的水与 4H-TEMPO 一起加入，4H-TEMPO 的浓度随时间而降低，可以被控制，而丙烯酸的稳定得以维持。

实施例 4

5ml 的含有丙烯酸溶液，加水量如表 1 所示，4H-TEMPO 加量都是每 100 重量份丙烯酸的 0.0001 重量份，将其装入试管浸于一个维持在 80℃的油浴中，测定粘度开始增加，即聚合开始所需时间，结果如表 1。

表 1

样品号	加入水量（重量份）	聚合开始时间（小时）
1	2	50
2	5	36
3	10	30
4	15	27
5	25	19
6	43	15
7	67	8
8	100	7
9	150	4

注：水的加入量都以 100 重量份的丙烯酸为基准。

从表 1 可以看到, 每 100 重量份丙烯酸中, 加水量在 20 份以下的, 如样品号 1-4, 开始聚合时间在 25 小时以上, 而加水量超过 20 份(样品号 5-9) 则开始聚合时间少于 20 小时, 加水量 5 份以内(样品号 1-2), 开始聚合时间在 35 小时以上, 说明这个范围对在较高温度下抑止丙稀酸聚合较为有效。

用本发明的阻聚方法, 诱导期能比以往延伸得更长, 而聚合被更有效抑止。

实施例 5

在收集过程(1)中, 阻聚效果被证实, 丙稀用一含分子氧的气体在氧化催化剂存在下气相氧化给出一个反应混合气体, 含有 0.68 公斤/小时的丙烯酸, 0.02 公斤/小时的乙酸和 0.45 公斤/小时的水, 此反应混合气体被导入一个气体收集塔, 其中填充串连的小环(内径 14mm)堆积高度 6000mm, 塔顶有一气体吹出管, 塔的较低部位有一反应混合气补给管, 而塔底则是萃取液管, 用水作吸收液实现从反应混合气中收集操作。

在收集过程中, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基的水溶液作为阻聚剂从塔顶以 0.02 公斤/小时速度输入。阻聚剂的用量是每 100 重量份丙烯酸的 0.003 重量份而水的用量为每 100 重量份丙烯酸的 2.9 重量份。

在稳态操作下, 塔顶温度为 63℃, 塔底温度为 67℃, 并且丙烯酸的水溶液以 0.6 公斤/小时速度从塔底取出, 从塔底流出液的粘度和塔的检修以查证阻聚效果。

按上述条件稳定操作了 20 天, 停运后检查, 完全没有发现有聚合物生成。

比较例 2

除去将 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基用作阻聚剂溶在丙烯酸中加入外, 其余操作悉照实施例 4。开始运行 7 天后, 塔底流出液粘度开始增加, 停止运行后对塔体作检修, 发现有聚合物生成。

实施例 6

在回收过程(2)中的阻聚作用被证实。丙烯酸水溶液被在一个填充的蒸馏塔中蒸馏。在塔顶具有导出管和阻聚剂溶液补给管、回流液补给管,塔中部有原料补给管,在塔底部有蒸锅,塔底液体萃取管和氧气补给管。含有30重量%水的丙烯酸水溶液是通过水与丙烯气相催化氧化得到的反应混合气接触得到的。丙烯酸的水溶液以100毫升/小时速度输入填充塔。蒸馏时用甲苯作回流液,在这样的条件下塔顶压力为190mmHg,塔顶温度为50℃,而塔底温度为100℃。

阻聚剂的加入量按表2的指定,溶在一个溶剂中得到阻聚溶液,从塔顶加入到填充的塔中;氧气以被蒸发的丙烯酸蒸气的0.3体积%从塔底输入。阻聚剂用量是以补给填充塔的丙烯酸量为基准的。在稳态条件下,从塔底取出的液体组成是97重量%丙烯酸,0.02重量%水和2.98重量%其他物质。作为回流液,蒸出后分出油相重新返回循环。操作8小时后停运,使塔的内侧干燥,是用在常温下具有最小压力为 5×10^{-4} 托的真空泵从塔的下部抽吸15小时来干燥的。测定塔内生成的聚合物重量作为阻聚效果的评价,结果列示表2中。

表2

样品号	阻聚剂(注1)		阻聚剂的溶剂 (注2)	聚合物生成 量(g)
	品 种	用量(ppm)		
1	4H-TEMPO	100	水	0.9
2	4H-TEMPO	50	水	1.7
3	4H-TEMPO	100	回流液(甲苯)	3.8
4	4H-TEMPO	100	丙烯酸	5.8
5	4-OXO-TEMPO	100	水	0.8
6	4-OXO-TEMPO	100	回流液(甲苯)	4.0
7	4-OXO-TEMPO	100	丙烯酸	6.1

注1. 阻聚剂量是以100重量份丙烯酸为基准。

注2. 每种溶剂的补给量是原料中100重量份丙烯酸的0.82重量份。

表2中所用缩写代表下列化合物,表3、4、5所用与此同

4H-TEMPO: 4-羟基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基

4-OXO-TEMPO: 4-氧代-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氧基

从表 2 很清楚, 4H-TEMPO 溶在水中加入 (样品号 1、2 和 5) 有效地阻止了丙烯酸聚合, 因为比溶在甲苯和丙烯酸中的同一试剂, 生成的聚合物较少

实施例 7

除去使用甲基异丁基酮作回流液外, 丙烯酸水溶液的蒸馏同实施例 6。结果在表 3 给出。

表 3

样品号	阻聚剂 (注 1)		阻聚剂的溶剂 (注 2)	聚合物生成 量 (g)
	品 种	用量 (ppm)		
1	4H-TEMPO	100	水	1.2
2	4H-TEMPO	50	水	2.6
3	4H-TEMPO	100	回流液 (甲基异 丁基酮)	5.4
4	4H-TEMPO	100	丙烯酸	8.9
5	4-OXO-TEMPO	100	水	1.3
6	4-OXO-TEMPO	100	回流液 (甲基异 丁基酮)	6.7
7	4-OXO-TEMPO	100	丙烯酸	9.5

注 1、注 2 与表 2 相同

从表 3 很清楚, 4H-TEMPO 溶在水中加入 (样品号 1、2 和 5) 有效地阻止了丙烯酸的聚合, 因为比溶在甲基异丁基酮和丙烯酸的同一试剂, 生成的聚合物较少。

实施例 8

除去使用甲基异丁基酮与甲苯 (65: 35 重量比) 的混合溶剂作回流液外, 丙烯酸水溶液的蒸馏同实施例 6。结果在表 4 给出。

表 4

样品号	阻聚剂 (注 1)		阻聚剂的溶剂 (注 2)	聚合物生成量 (g)
	品 种	用量 (ppm)		
1	4H-TEMPO	100	水	0.3
2	4H-TEMPO	50	水	0.9
3	4H-TEMPO	100	回流液 (甲基异丁基酮 + 甲苯)	2.4
4	4H-TEMPO	100	丙烯酸	3.7
5	4-OXO-TEMPO	100	水	0.3
6	4-OXO-TEMPO	100	回流液 (甲基异丁基酮 + 甲苯)	2.9
7	4-OXO-TEMPO	100	丙烯酸	4.1

注 1、注 2 与表 2 相同

从表 4 很清楚, 4H-TEMPO 溶在水中加入 (样品号 1、2 和 5) 有效地阻止了丙烯酸的聚合, 因为比溶在甲基异丁基酮 - 甲苯混合溶剂或丙烯酸中的同一试剂, 生成的聚合物较少。

实施例 9

除去使用甲基异丁基酮与甲苯 (35: 65 重量比) 的混合溶剂作回流液外, 丙烯酸水溶液的蒸馏同实施例 6。结果在表 5 给出。

表 5

样品号	阻聚剂 (注 1)		阻聚剂的溶剂 (注 2)	聚合物生成量 (g)
	品 种	用量 (ppm)		
1	4H-TEMPO	100	水	0.2
2	4H-TEMPO	50	水	0.7
3	4H-TEMPO	100	回流液 (甲基丙烯酸 甲酯 + 甲苯)	2.1
4	4H-TEMPO	100	丙烯酸	3.5
5	4-OXO-TEMPO	100	水	0.3
6	4-OXO-TEMPO	100	回流液 (甲基丙烯酸 甲酯 + 甲苯)	2.8
7	4-OXO-TEMPO	100	丙烯酸	4.5

注 1、注 2 与表 2 相同

从表 5 很清楚, 4H-TEMPO 溶在水中加入 (样品号 1、2 和 5) 有效地阻止了丙烯酸的聚合, 因为比溶在甲基丙烯酸甲酯 - 甲苯混合溶剂或丙烯酸中的同一试剂, 生成的聚合物较少。

实施例 10

将含有丙烯酸、表 6 中所示用量的水及按 100 重量份丙烯酸计算为 0.001 重量份的 4H-TEMPO 的 5 毫升的溶液加入到一测试管中, 并浸没在保持为 80℃ 的油浴中, 再测得粘度开始增加所需要的时间作为开始聚合的时间。结果列示于表 6 中。

表 6

样品编号	加入的水量 (重量份)	开始聚合需要的时间 (小时)
1	1.5	614
2	4	435
3	15	307
4	30	148
5	100	65

注：加入的水量(重量)是基于 100 重量份的丙烯酸计算

由表 6 可看出，在加入的水量以 100 重量份丙烯酸计达到 20 重量份的样品中(编号 1-3)，开始聚合所需要的时间为 300 小时或更长，然而，当加入的水量超过 20 重量份时(样品号 4 和 5)，开始聚合所需要的时间便不到 150 小时。在加水量高至 5 重量份时(样品编号 1 和 2)，开始聚合需要的时间至少为 400 小时或更长，这便指示出在高温下更加有效地抑止丙烯酸聚合的优选的加水量范围。

通过使用本发明的阻止聚合方法，聚合反应的诱导时间可延长，比以前更长，聚合反应能够更有效地被阻止。

在不背离其精神的主要特点原则下，本发明可以各种其他方式实现，所以上述一些实例只是对各方面的阐明，不能被理解为对本发明的限制。本发明的覆盖范围表述在权利要求中而说明正文不在任何方面限制它。所有的修改和等同被认为是落入待审批的权利要求的范围内。