

申請日期	90.7.21
案 號	90118057
類 別	C07C 2/20

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	用於含乙烯材料之聚合反應抑制劑
	英 文	"POLYMERIZATION INHIBITOR FOR VINYL-CONTAINING MATERIALS"
二、發明 創作人	姓 名	格瑞斯 B. 艾爾漢瑟 GRACE B. ARHANCET
	國 籍	美國
	住、居所	美國密蘇里州克瑞夫寇爾市鄉村費爾巷4號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商赫克力士股份有限公司 HERCULES INCORPORATED
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉瓦州威明頓市北市場街1313號
	代 表 人 姓 名	蓋瑞 山謬爾斯 GARY SAMUELS

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區） 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

美國 2000年7月24日 09/625,617 ☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範圍

本發明係關於用於阻礙或抑制含乙烯基官能性之化合物之不受歡迎之聚合反應之方法及組合物。更特定言之，本發明係關於用於抑制乙烯基單體於加工、運輸或傳存之期間之聚合反應之方法及組合物。

發明背景

用於製造各種含乙烯基官能性之化合物諸如苯乙烯或丙烯腈之一般工業方法通常包括分離及純化方法諸如蒸餾以移除不受歡迎之雜質。不幸地，於提高之溫度下進行之純化方法造成不需要之聚合反應之增加之速率。蒸餾通常係於真空下進行以將單體之損失減少至最低。氧之存在，雖然於方法諸如苯乙烯蒸餾中實質地排除，亦將促進苯乙烯單體之聚合反應。

此等不受歡迎之聚合反應不但造成需要之單體最後產物之損失，而且亦經由在方法設備上之聚合物生成及/或聚合物之黏聚而造成製造效率之損失。

發明概要

本發明係關於一種乙烯基官能性聚合反應抑制劑，其包含醌二亞胺化合物及安定之自由基化合物與氫醌之至少一種。該安定之自由基化合物可包含硝鹽基化合物。安定之自由基化合物之實例包括2,2,4,4-四甲基-4-羥基-1-哌啶氧基(OH-TEMPO)及2,2,4,4-四甲基-4-酮基-1-哌啶氧基(OXO-TEMPO)。

本發明之醌二亞胺化合物包含一種苯醌二亞胺化合物。

五、發明說明(3)

本發明亦係關於用於抑制包含乙烯基官能性之組合物之聚合反應之方法，其包含將有效量之乙烯基官能性聚合反應抑制劑加入包含乙烯基官能性之組合物中。包含乙烯基官能性之組合物可係由氯乙烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯組成之群中選出。

本發明亦係關於包含組合物(其等包含乙烯基官能性)與乙烯基官能性聚合反應抑制劑之組合物。

發明之詳細說明

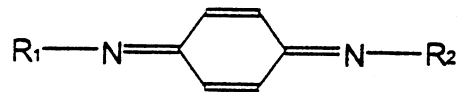
本發明係關於用於抑制包含乙烯基官能性之組合物之不需要之聚合反應之方法。包含乙烯基官能性之組合物係以具有 $\text{CH}_2=\text{CH}$ -基為特徵及係很反應性的並且容易地聚合。包含乙烯基官能性之此等組合物之實例包括乙烯基單體諸如氯乙烯、乙酸乙烯酯及相似之不飽和酯；甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸及彼等之酯及鹽胺、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯。較佳地，包含乙烯基官能性之組合物包括由氯乙烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯組成之群中選出之乙烯基單體。

較佳地，本發明係關於用於抑制包含乙烯基官能性之單體，諸如丙烯腈或苯乙烯之聚合反應之方法。該組合物可係包含乙烯基官能性之組合物諸如低聚物或，更佳地，包含乙烯基官能性之組合物係乙烯基單體。

五、發明說明(4)

對於本發明之目的，術語"有效數量"表示，阻礙或抑制包含乙烯基官能性之組合物之聚合物反應所需要之乙烯基聚合反應抑制劑之數量，如經由於通常將促成聚合反應之一組條件下聚合物之存在下之誘導期之長度中之增加而測定。此數量將根據包含乙烯基官能性之組合物於其之加工、處理及/或儲存之期間經歷之條件有變動。

於本發明之乙烯基聚合反應抑制劑中使用之醌二亞胺可係任何醌二亞胺。較佳地，本發明之醌二亞胺係苯醌二亞胺化合物。於本發明中使用之苯醌二亞胺化合物係於美國專利第5,562,863號中敘述，其之揭示係以引用之方式完整地併入。苯醌二亞胺具有通式：



其中 R_1 及 R_2 係相同的或不同的及係烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基。較佳地，此等基具有1至約20個碳原子及烷基可係直鏈、支鏈、或環狀基。

苯醌二亞胺化合物可係由N,N'-二烷基-對-苯醌二亞胺及N-苯基-N'-烷基-對-苯醌二亞胺組成之群中選出。苯醌二亞胺化合物亦可係由N,N'-二-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-甲基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-乙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-丙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-異丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯

五、發明說明(6)

反應。可將該乙烯基官能性聚合反應抑制劑以於以重量計每百萬份包含乙烯基官能性之組合物之約0.5份乙烯聚合反應抑制劑至約10,000份之範圍內，加入包含乙烯基官能性之組合物中。更佳地，加入包含乙烯基官能性之組合物中之乙烯基聚合反應抑制劑之數量係於每百萬份包含乙烯基官能性之組合物之約1份至約500份之範圍內。

乙烯基官能性聚合反應抑制劑可係使用適合之液體載體或溶劑，如分散液或如溶液，直接地加入包含乙烯基官能性之化合物中。可使用與包含乙烯基官能性之組合物及乙烯基官能性聚合反應抑制劑相容之任何液體載體或溶劑。

當包含乙烯基官能性之化合物係經歷典型之加工步驟諸如蒸餾及純化時，本發明之組合物對於抑制此等化合物之聚合反應證實有效的。

下列之實例係用以僅舉例說明目的及不被解釋為以任何方式限制本發明。

實例

除非另外地指定，否則於以下實例中表列之所有數量係以重量計。

實例 1

將未受抑制之丙烯腈(10毫升)置於裝備有塞子之50毫升壓力玻璃管中。將各種劑量之乙烯基聚合反應抑制劑加入該未受抑制之丙烯腈中及關閉玻璃管及將其沈浸於在110°C加熱之油浴中。每30分鐘檢查管之濁度，聚合物之存在。記錄當觀察到聚合物之存在時之時間。

五、發明說明 (7)

OH-TEMPO : 2,2,4,4-四甲基-4-羥基-1-哌啶氧基

BQDI : β -優卡因, N-{4-[(1,3-二甲基丁基)亞胺基]-2,5-次環己二烯-1-基}

結果係於下文中之表1及2中找到。

表 1

抑制劑	劑量(ppm)	誘導時間(小時)
對照(比較)	----	1
HQ (比較)	10	12
OH-TEMPO (比較)	5	60
BQDI (比較)	5	136
OH-TEMPO/BQDI	5/5	302
OH-TEMPO (比較)	10	120
BQDI (比較)	10	188

表 2

抑制劑	劑量(ppm)	誘導時間(小時)
對照(比較)	----	1
HQ (比較)	10	12
BQDI (比較)	5	136
BQDI (比較)	10	188
BQDI/HQ	5/5	500
BQDI/HQ	10/10	840

如於表1及2中找到之結果顯示，發現對於抑制丙烯腈之熱聚合反應，苯醌二亞胺(BQDI)分別地與安定之自由基及與氫醌(HQ)具有增效之效應。

實例 2

將未受抑制之苯乙烯(5毫升)置於試管中及將各種數量之乙烯基聚合反應抑制劑加入各種試管中。用橡膠隔片蓋上管及將氫氣以10毫升/分鐘之速率通過試管之內容物起

五、發明說明 (8)

泡歷時3分鐘之期間。然後將管置於加熱至110°C之溫度之油浴中歷時2小時之期間。

OXO-TEMPO：2,2,4,4-四甲基-4-酮基-1-哌啶基氧基。

於試管中生成之聚苯乙烯之數量係使用甲醇沈澱而測定。

此實驗之結果係於表3中找到。

表 3

抑制劑	劑量(ppm)	誘導時間(小時)
對照(比較)	----	7.05
OH-TEMPO (比較)	100	1.47
OH-TEMPO (比較)	200	0.04
BQDI (比較)	300	4.82
BQDI/OH-TEMPO	100/100	0.05
"	67/133	0.03
"	133/67	0.97
OXO-TEMPO (比較)	100	1.99
OXO-TEMPO (比較)	200	0.52
BQDI/OXO-TEMPO	100/100	0.43
"	200/100	0.06
"	200/200	0.00

如於表3中找到之結果顯示，發現對於抑制苯乙烯之熱聚合反應，OXO-TEMPO (2,2,4,4-四甲基-4-酮基-1-哌啶基氧基)及苯醌二亞胺(BQDI)及OH-TEMPO (2,2,4,4-四甲基-4-羥基-1-哌啶基氧基)係有效的，及發現於苯乙烯之熱聚合反應之抑制中BQDI與OXO-TEMPO之組合具有增效之效應。

不希望於此處提供之實例被解釋為限制本發明，而係，提供彼等以舉例說明本發明之某此特定之具體實施例。可作對於一般熟習此項技藝者已知之本發明之各種修飾及變動而不脫離本發明之範圍。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 用於含乙烯材料之聚合反應抑制劑）

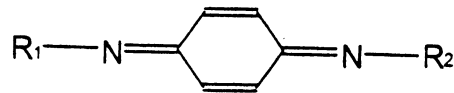
本發明係關於經由有效量之包含醌二亞胺及一種硝醯基安定之自由基之聚合反應抑制劑於各種條件下之使用而抑制含乙烯基之物質之聚合反應之一種方法。本發明亦係關於該聚合反應抑制劑組合物。

英文發明摘要（發明之名稱： "POLYMERIZATION INHIBITOR FOR VINYL-)
CONTAINING MATERIALS"

This invention relates to a process of inhibiting the polymerization of vinyl-containing materials through the use of an effective amount of a polymerization inhibitor comprising quinone diimide and a nitroxyl stable free radical under various conditions. This invention also relates to the polymerization inhibitor composition.

五、發明說明 (2)

苯醌二亞胺化合物通常具有通式：



其中 R_1 及 R_2 係相同的或不同的及係烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基。較佳地，苯醌二亞胺化合物係由 N,N'-二烷基-對-苯醌二亞胺及 N-苯基-N'-烷基-對-苯醌二亞胺組成之群中選出。苯醌二亞胺化合物亦可係由 N,N'-二-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-甲基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-乙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-丙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-異丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-第三-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正戊基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-(1-甲基己基)-對-苯醌二亞胺及 N-苯基-N'-(1,3-二甲基己基)-對-苯醌二亞胺組成之群中選出。

一種較佳之苯醌二亞胺化合物包含 N-{4-[(1,3-二甲基丁基)亞胺基]-2,5-次環己二烯-1-基}，亦稱為 [4-(1,3-二甲基丁基亞胺基)-亞環己-2,5-二烯基]-苯基-胺，其係自佛雷茲西斯公司 (Flexsys) 獲得，產品名稱爲 Q-佛雷茲 (Flex) QDI 及 6-QDI。

於本發明之乙烯基官能性聚合反應抑制劑中，苯醌二亞胺比安定之自由基化合物與氫醌之至少一種之比例可係於以重量計約 1:20 至約 20:1 之比例之範圍內，較佳係約 1:10 至約 10:1，更佳係約 1:3 至約 3:1，更佳係約 1:1。

五、發明說明(5)

基-N'-第三-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正戊基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-(1-甲基己基)-對-苯醌二亞胺、及N-苯基-N'-(1,3-二甲基己基)-對-苯醌二亞胺組成之群中選出。

一種較佳之苯醌二亞胺化合物包含N-{4-[(1,3-二甲基丁基)亞胺基]-2,5-次環己二烯-1-基}，亦稱為[4-(1,3-二甲基丁基亞胺基)-亞環己-2,5-二烯基]-苯基-胺，其係自佛雷茲西斯公司獲得，產品名稱為Q-佛雷茲QDI及6-QDI。

除了醌二亞胺以外，乙烯基官能性聚合反應抑制劑亦包含某種數量之安定之自由基化合物(諸如硝鹽基)或氫醌之至少一種。已決定，該安定之自由基化合物或氫醌之至少一種之使用對於醌二亞胺之乙烯基聚合反應抑制作用，具有增效之效應。

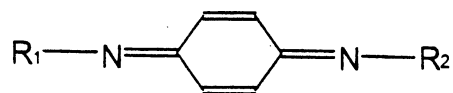
安定之自由基化合物包括硝鹽基化合物。於連同醌二亞胺使用之硝鹽基化合物中係由2,2,4,4-四甲基-4-羥基-1-哌啶氧基(OH-TEMPO)及2,2,4,4-四甲基-4-酮基-1-哌啶氧基(OXO-TEMPO)組成之群中選出者。

醌二亞胺比安定之自由基化合物或氫醌之至少一種之比例可係於以重量計約1:20至約20:1之比例之範圍內，較佳地，於約1:10至約10:1之比例，更佳係於約1:3至約3:1之比例，更佳係約1:1。

較佳地，將有效量之包含醌二亞胺及安定之自由基化合物及/或氫醌之至少一種之乙烯基官能性聚合反應抑制劑加入包含乙烯基官能性之組合物中，以阻礙或抑制於包含乙烯基官能性之組合物中包含之乙烯基之不受歡迎之聚合

六、申請專利範圍

1. 一種用於抑制包含乙烯基官能性之組合物之聚合反應之方法，其包含將有效數量之乙烯基官能性聚合反應抑制劑加入該包含乙烯基官能性之組合物中，該乙烯基官能性聚合物反應抑制劑係由醌二亞胺化合物及氫醌所組成者。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該包含乙烯基官能性之組合物包含由氯乙烯、乙酸乙烯酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及乙烯基甲苯組成之群中選出之乙烯基單體。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中該醌二亞胺化合物包含苯醌二亞胺化合物。
4. 根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中該苯醌二亞胺化合物具有通式：



其中 R_1 及 R_2 係相同的或不同的及係烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中該苯醌二亞胺化合物係由 N,N'-二-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-甲基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-乙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-丙基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-異丁基-對-苯醌二亞

六、申請專利範圍

胺、N-苯基-N'-第二-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-第三-丁基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-正戊基-對-苯醌二亞胺、N-苯基-N'-(1-甲基己基)-對-苯醌二亞胺、及N-苯基-N'-(1,3-二甲基己基)-對-苯醌二亞胺組成之群中選出。

6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中該苯醌二亞胺化合物包含N-{4-[(1,3-二甲基丁基)亞胺基]-2,5-次環己二烯-1-基}。
7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該醌二亞胺對氫醌之比例係於以重量計1:20至20:1之比例之範圍內。
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該醌二亞胺對氫醌之比例係於以重量計1:10至10:1之比例之範圍內。
9. 根據申請專利範圍第8項之方法，其中該醌二亞胺對氫醌之比例係於以重量計1:3至3:1之比例之範圍內。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該醌二亞胺對氫醌之比例係於以重量計1:1之比例之範圍內。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該乙烯基聚合反應抑制劑係以於以重量計每百萬份該包含乙烯官能性之組合物之0.5份該乙烯基聚合反應抑制劑至10,000份之範圍內，加入該包含乙烯基官能性之組合物中。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中該乙烯基聚合反應抑制劑係以於以重量計每百萬份該包含乙烯基官能性之組合物之1份該乙烯基聚合反應抑制劑至500份之範圍內，加入該包含乙烯基官能性之組合物中。

六、申請專利範圍

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該乙烯基聚合反應抑制劑係如分散液加入該包含乙烯基官能性之組合物中。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該乙烯基聚合反應抑制劑係如溶液加入該包含乙烯基官能性之組合物中。

裝

訂

線