



(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 I888004 B

(45)公告日：中華民國 114 (2025) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：113104879

(22)申請日：中華民國 113 (2024) 年 02 月 07 日

(51)Int. Cl. : C07B63/04 (2006.01)

C07C51/50 (2006.01)

C07C57/04 (2006.01)

C07C67/62 (2006.01)

C07C69/15 (2006.01)

C07C253/32 (2006.01)

C07C255/08 (2006.01)

(30)優先權：2024/01/30 日本

2024-011451

(71)申請人：日商伯東股份有限公司(日本) HAKUTO CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：小枝周平 KOEDA, SHUHEI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 294658B

CN 104016821A

CN 110049962A

CN 116573985A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

乙烯化合物中之聚合防止方法

(57)摘要

本發明之課題在於提供一種聚合性高之乙烯化合物之聚合防止方法。

本發明人發現，藉由於乙烯化合物中包含 4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑，能夠有效地防止乙烯化合物聚合。



I888004

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

乙烯化合物中之聚合防止方法

### 【中文】

本發明之課題在於提供一種聚合性高之乙烯化合物之聚合防止方法。

本發明人發現，藉由於乙烯化合物中包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑，能夠有效地防止乙烯化合物聚合。

### 【指定代表圖】

無

### 【代表圖之符號簡單說明】

無

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

乙烯化合物中之聚合防止方法

### 【技術領域】

#### 【0001】

本發明係關於一種乙烯化合物中之聚合防止方法。

### 【先前技術】

#### 【0002】

(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等乙烯化合物具有因受熱等而易發生聚合之性質。因此，為了防止乙烯化合物之聚合而添加各種聚合防止劑。

#### 【0003】

例如，專利文獻1中記載有使用癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)酯等N-氧基化合物作為乙烯化合物之聚合防止劑，專利文獻2中記載有藉由使N-氧基化合物、N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物及2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存於乙烯化合物中，能夠使乙烯化合物中之N-氧基化合物穩定化。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

#### 【0004】

[專利文獻1]日本專利特公平4-14121

[專利文獻2]日本專利特開2001-181252

### 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

**【0005】**

然而，由於乙烯化合物之聚合性高，故即便使用上述方法亦難以防止乙烯化合物之聚合。進而，當乙烯化合物中存在乙酸、硫酸等雜質時，會促進乙烯化合物之聚合，因此，即便使用上述方法亦難以防止聚合。

**【0006】**

本發明係解決上述之課題者，提供一種乙烯化合物中之聚合防止方法。

[解決問題之技術手段]

**【0007】**

本發明人發現，藉由於乙烯化合物中包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑，能夠有效地防止乙烯化合物之聚合。

**【0008】**

即，本發明係一種乙烯化合物之聚合防止方法，其特徵在於，使乙烯化合物中包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌。

**【0009】**

又，如技術方案1記載之方法，其特徵在於，相對於乙烯化合物，包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基0.01~1000 ppm、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶0.01~1000 ppm、對苯二酚0.01~1000 ppm、及苯醌0.01~1000 ppm。

**【0010】**

又，如技術方案1或2記載之方法，其特徵在於，乙烯化合物係選自

(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯之群中之1種以上。

**【0011】**

又，如技術方案1或2記載之方法，其特徵在於，乙烯化合物中所含之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與對苯二酚之重量比為1：40～10：1。

**【0012】**

又，如技術方案1或2記載之方法，其特徵在於，4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶之重量比為0.1：1～30：1。

**【0013】**

又，如技術方案1或2記載之方法，其特徵在於，對苯二酚與苯醌之重量比為1：2～60：1。

**【0014】**

又，如技術方案1或2記載之方法，其特徵在於，乙烯化合物中包含1 ppm以上之乙酸及/或硫酸。

[發明之效果]

**【0015】**

藉由進行本發明之聚合防止方法，能夠有效地防止聚合性高之乙烯化合物之聚合，因此本發明之聚合防止方法較有用。

**【實施方式】****【0016】**

本發明中所使用之乙烯化合物係具有乙烯鍵者，例如可例舉：芳香

族乙烯化合物、共軛二烯化合物、乙烯酯化合物、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯腈等，其中，較佳為(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯。

藉由使用本發明之聚合防止劑，能夠有效地防止上述乙烯化合物之聚合。

#### 【0017】

作為芳香族乙烯化合物，具體而言，可例舉：苯乙烯、乙烯基甲苯、2-甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-第三丁基苯乙烯、4-環己基苯乙烯、4-十二烷基苯乙烯、2,4-二甲基苯乙烯、2,4-二異丙基苯乙烯、2,4,6-三甲基苯乙烯、2-乙基-4-苄基苯乙烯、4-(苯基丁基)苯乙烯、1-乙烯基萘、2-乙烯基萘、乙烯基蒽、N,N-二乙基-4-胺基乙基苯乙烯、乙烯基吡啶、4-甲氧基苯乙烯、單氯苯乙烯、二氯苯乙烯、苯乙烯磺酸、二乙烯苯等。

#### 【0018】

作為共軛二烯化合物，具體而言，可例舉：丁二烯、異戊二烯、2,3-二甲基丁二烯、2-苯基-丁二烯、1,3-戊二烯、2-甲基-1,3-戊二烯、1,3-己二烯、1,3-辛二烯、1,3-環己二烯、2-甲基-1,3-辛二烯、1,3,7-辛三烯、 $\alpha$ -法呢烯、 $\beta$ -法呢烯、月桂油烯、氯丁二烯等。

#### 【0019】

作為乙烯酯化合物，具體而言，可例舉：乙酸乙烯酯、丙酸乙酯、新戊酸乙酯、苯甲酸乙酯、肉桂酸乙酯等。

#### 【0020】

作為(甲基)丙烯酸，具體而言，可例舉：丙烯酸、甲基丙烯酸。又，

於本發明中，(甲基)丙烯酸表示丙烯酸及/或甲基丙烯酸。

#### 【0021】

作為(甲基)丙烯酸酯化合物，具體而言，可例舉：(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸硬脂酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸環己酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯等。

#### 【0022】

關於(甲基)丙烯腈，具體而言，可例舉：丙烯腈、甲基丙烯腈。又，於本發明中，(甲基)丙烯腈表示丙烯腈及/或甲基丙烯腈。

#### 【0023】

關於乙烯化合物，作為其沸點無特別限定，例如較佳為沸點為50℃以上，更佳為沸點為60℃以上，進而較佳為沸點為70~150℃。藉由使上述沸點之乙烯化合物包含本發明之聚合防止劑，能夠於蒸餾時充分地發揮聚合防止效果。

#### 【0024】

本發明中所使用之聚合防止劑係包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌者，藉由在乙烯化合物中包含該等聚合防止劑，能夠有效地防止聚合。再者，本發明之苯醌中包含作為結構異構物之1,4-苯醌、1,2-苯醌，本發明之對苯二酚中包含作為結構異構物之鄰苯二酚、間苯二酚。

**【0025】**

乙烯化合物中所含之聚合防止劑之含量無特別限定，只要能夠防止乙烯化合物之聚合即可，但相對於乙烯化合物，較佳為包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基0.01~1000 ppm、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶0.01~1000 ppm、對苯二酚0.01~1000 ppm、苯醌0.01~1000 ppm。更佳為包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基0.05~500 ppm、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶0.05~500 ppm、對苯二酚0.05~500 ppm、苯醌0.05~500 ppm，進而較佳為包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基0.1~400 ppm、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶0.1~400 ppm、對苯二酚0.1~400 ppm、苯醌0.1~400 ppm。當為該範圍內之含量時，能夠有效地防止乙烯化合物之聚合。再者，單位「ppm」係聚合防止劑相對於乙烯化合物之質量之含量。

**【0026】**

乙烯化合物中所含之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與對苯二酚之重量比無特別限定，只要能夠防止乙烯化合物之聚合即可，但較佳為1：40~10：1，進而較佳為1：20~1：1，尤佳為1：10~3：10。

**【0027】**

乙烯化合物中所含之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶之重量比無特別限定，只要能夠防止乙烯化合物之聚合即可，但較佳為0.1：1~30：1，進而較佳為1：1~18：1。

**【0028】**

乙烯化合物中所含之對苯二酚與苯醌之重量比無特別限定，只要能夠防止乙烯化合物之聚合即可，但較佳為1：2~60：1，進而較佳為1：1

~50 : 1，尤佳為2 : 1~18 : 1。

**【0029】**

乙烯化合物中所含之1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶與苯醌之重量比無特別限定，只要能夠防止乙烯化合物之聚合即可，但較佳為1 : 20~10 : 1，進而較佳為1 : 15~2 : 1。

**【0030】**

4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌之添加方法無特別限定，可分別或同時添加至乙烯化合物中。

**【0031】**

本發明中所使用之乙烯化合物亦可包含於其製造過程中副產之雜質、自乙烯化合物之起始原料中帶入之雜質等。例如，即便於包含以水、乙酸等有機酸、硫酸等無機酸、丙烯醛等醛類為代表之各種雜質之情形時，亦可發揮聚合防止效果。其中，若乙烯化合物中含有乙酸、硫酸等作為雜質，則乙烯化合物容易發生聚合，因此藉由含有本發明之聚合防止劑，能夠有效地防止聚合。

**【0032】**

乙烯化合物中所含之乙酸及/或硫酸之含量無特別限定，但相對於乙烯化合物，較佳為含有0.1 ppm以上，更佳為含有1 ppm以上，尤佳為含有10 ppm以上。即便於乙烯化合物中含有特定量之乙酸及/或硫酸而容易發生聚合之情形時，藉由於乙烯化合物中含有本發明之聚合防止劑，亦能夠有效地防止聚合。

**【0033】**

於本發明中，亦可對乙烯化合物併用啡噻吡、對甲氧基苯酚、二烷基二硫代胺基甲酸銅、乙酸錳、對苯二胺等其他公知之聚合防止劑。其他聚合防止劑之含量無特別限定，只要為通常使用之範圍即可，但通常相對於乙烯化合物，較佳為於0.01~10000 ppm之範圍內包含。

#### 【0034】

於本發明中，處理乙烯化合物時，具體而言，例如於乙烯化合物之純化時、於罐中儲藏、利用油罐車等輸送、利用管線等移送等時，藉由在乙烯化合物中包含本發明之聚合防止劑，有效地發揮聚合防止。作為乙烯化合物之純化時，於乙烯化合物之純化蒸餾時，能夠獲得該聚合防止效果。作為於罐中儲藏，於製品儲藏用之罐、製程中之各步驟間之中間罐等所有情形時，能夠獲得該聚合防止效果。關於利用管線等移送，於製品之移送、製程中之各步驟間之移送等各種狀況下，可獲得本發明之效果。

[實施例]

#### 【0035】

以下，藉由本發明之實施例來具體地進行說明。但是，本發明並不限定於該等實施例。再者，除非特別說明，否則實施例、比較例中之「ppm」為質量基準。

#### 【0036】

[待測試劑]

- 丙烯腈(將東京化成工業股份有限公司製造之試劑於減壓下進行蒸餾，以去除預先包含之穩定劑(甲氧基對苯二酚))
- 甲基丙烯酸(將東京化成工業股份有限公司製造之試劑於減壓下進行蒸餾，以去除預先包含之穩定劑(甲氧基對苯二酚))

- 乙酸乙烯酯(將東京化成工業股份有限公司製造之試劑於減壓下進行蒸餾，以去除預先包含之穩定劑(對苯二酚))
- 過氧化月桂醯(試劑，富士膠片和光純藥股份有限公司製造)
- H-TEMPO(4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基，試劑，東京化成工業股份有限公司製造)
- H-TEMPOH(1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶，試劑，Alfa Chemistry製造)
- BQ(1,4-苯醌，試劑，東京化成工業股份有限公司製造)
- HQ(1,4-對苯二酚，試劑，東京化成工業股份有限公司製造)

**【0037】**

[丙烯腈之聚合防止試驗1]

(實施例1)

向去除穩定劑後之200 g丙烯腈中，以表1記載之量添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑後，一面以50 mL/分鐘之比率導入氮氣，一面於常壓下以78°C進行回流加熱。將聚合所產生之聚合物析出而使試驗液白濁之時間設為誘導時間(單位：分鐘)。誘導時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果記載於表1中。

**【0038】**

(實施例2~7)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表1記載之添加量以外，以與實施例1相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表1中。

**【0039】**

(比較例1~8)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表1記載之添加量以外，以與實施例1相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表1中。

**【0040】**

(比較例9)

除不添加聚合防止劑以外，以與實施例1相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表1中。

**【0041】**

[丙烯腈之聚合防止試驗2]

(實施例8)

向去除穩定劑後之200 g丙烯腈中，添加10 ppm乙酸後，以表1記載之量添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑，然後，一面以50 mL/分鐘之比率導入氮氣，一面於常壓下以78℃進行回流加熱。將聚合所產生之聚合物析出而使試驗液白濁之時間設為誘導時間(單位：分鐘)。誘導時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果記載於表2中。

**【0042】**

(實施例9~14)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌更變為表1記載之添加量以外，以與實施例8相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表2中。

**【0043】**

(比較例10~17)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表2記載之添加量以外，以與實施例8相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表2中。

**【0044】**

(比較例18)

除不添加聚合防止劑以外，以與實施例8相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表2中。

**【0045】**

如實施例1~7所示，對於丙烯腈而言，於包含作為本發明之聚合防止劑之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌之情形時，均誘導時間為450分鐘以上，發揮出優異之聚合防止效果。另一方面，如比較例1~9所示，於本發明以外之構成之聚合防止劑之情形時，均誘導時間為450分鐘以下，聚合防止效果明顯較差。

又，於丙烯腈中包含乙酸之情形時，如比較例10~18所示，促進聚合，誘導時間為260分鐘以下，但如實施例8~14所示，當包含本發明之聚合防止劑時，均誘導時間為390分鐘以上，即便為包含乙酸而容易發生聚合之狀況，亦發揮出優異之聚合防止效果。

## 【0046】

[表1]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				誘導時間 (分鐘)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	1	0.1	0.1	1	0.1	451
	2	0.3	0.1	2	0.1	529
	3	0.3	0.05	2	0.1	510
	4	0.3	0.1	2	0.5	557
	5	0.5	0.1	3	0.1	572
	6	0.7	0.1	4	0.1	605
	7	0.9	0.1	5	0.1	614
比較例	1	0.2	0	1	0.1	298
	2	0.3	0.1	2.1	0	401
	3	0.4	0	2	0.1	410
	4	0.5	0.1	3.1	0	421
	5	1	0	0	0	130
	6	0	1	0	0	41
	7	0	0	1	0	83
	8	0	0	0	1	52
	9	0	0	0	0	<1

## 【0047】

[表2]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				誘導時間 (分鐘)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	8	0.1	0.1	1	0.1	391
	9	0.3	0.1	2	0.1	420
	10	0.3	0.05	2	0.1	400
	11	0.3	0.1	2	0.5	485
	12	0.5	0.1	3	0.1	524
	13	0.7	0.1	4	0.1	546
	14	0.9	0.1	5	0.1	551
比較例	10	0.2	0	1	0.1	141
	11	0.3	0.1	2.1	0	228
	12	0.4	0	2	0.1	239
	13	0.5	0.1	3.1	0	255
	14	1	0	0	0	43
	15	0	1	0	0	13
	16	0	0	1	0	27
	17	0	0	0	1	9
18	0	0	0	0	<1	

## 【0048】

[甲基丙烯酸之聚合防止試驗1]

**(實施例15)**

將去除穩定劑後之10 g甲基丙烯酸放入試管中，以表3記載之量添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑後，將試管在大氣開放條件下浸漬於設定為120°C之矽油浴中。將聚合導致試驗液固化之時間設為誘導時間(單位：小時)。誘導時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果記載於表3中。

**【0049】****(實施例16~24)**

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表3記載之添加量以外，以與實施例15相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表3中。

**【0050】****(比較例19~28)**

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表3記載之添加量以外，以與實施例15相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表3中。

**【0051】****(比較例29)**

除不添加聚合防止劑以外，以與實施例15相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表3中。

**【0052】****[甲基丙烯酸之聚合防止試驗2]**

## (實施例25)

將去除穩定劑後之10 g 甲基丙烯酸放入試管中，進而添加10 ppm 硫酸後，以表3記載之量添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑，然後，將試管在大氣開放條件下浸漬於設定為120°C之矽油浴中。將聚合導致試驗液固化之時間設為誘導時間(單位：小時)。誘導時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果記載於表4中。

**【0053】**

## (實施例26~34)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表4記載之添加量以外，以與實施例25相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表4中。

**【0054】**

## (比較例30~39)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表4記載之添加量以外，以與實施例25相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表4中。

**【0055】**

## (比較例40)

除不添加聚合防止劑以外，以與實施例25相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表4中。

**【0056】**

如實施例15~24所示，對於甲基丙烯酸而言，於包含作為本發明之

聚合防止劑之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌之情形時，均誘導時間為23小時以上，發揮出優異之聚合防止效果。另一方面，如比較例19~29所示，當為本發明之聚合防止劑以外之構成時，均誘導時間為22小時以下，聚合防止效果明顯變差。

又，於甲基丙烯酸中包含硫酸之情形時，如比較例30~40所示，促進聚合，誘導時間為21小時以下，但如實施例25~34所示，當包含本發明之聚合防止劑時，均誘導時間為22小時以上，即便為包含硫酸之易發生聚合之狀況，亦發揮出優異之聚合防止效果。

## 【0057】

[表3]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				誘導時間 (小時)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	15	10	5	100	10	23
	16	10	5	100	50	27
	17	10	10	100	10	25
	18	20	5	120	10	25
	19	30	5	150	10	27
	20	30	15	150	10	28
	21	30	5	150	75	30
	22	40	5	170	10	31
	23	60	5	220	10	36
	24	90	5	300	10	39
比較例	19	15	0	100	10	16
	20	10	5	110	0	15
	21	25	0	120	10	18
	22	30	5	160	0	20
	23	35	0	150	10	21
	24	40	5	180	0	22
	25	10	0	0	0	5
	26	0	10	0	0	3
	27	0	0	100	0	10
	28	0	0	0	10	2
29	0	0	0	0	<1	

## 【0058】

[表4]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				誘導時間 (小時)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	25	10	5	100	10	22
	26	10	5	100	50	25
	27	10	10	100	10	23
	28	20	5	120	10	23
	29	30	5	150	10	24
	30	30	15	150	10	25
	31	30	5	150	75	27
	32	40	5	170	10	28
	33	60	5	220	10	29
	34	90	5	300	10	34
比較例	30	15	0	100	10	12
	31	10	5	110	0	13
	32	25	0	120	10	17
	33	30	5	160	0	18
	34	35	0	150	10	19
	35	40	5	180	0	21
	36	10	0	0	0	2
	37	0	10	0	0	1
	38	0	0	100	0	4
	39	0	0	0	10	1
40	0	0	0	0	<1	

## 【0059】

[乙酸乙酯之聚合防止試驗1]

(實施例35)

將去除穩定劑後之10 g乙酸乙酯放入試管中，並向其中添加130 mg作為聚合觸媒之過氧化月桂醯。以表5記載之量向其中添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑後，將試管在大氣開放條件下浸漬於設定為65°C之水浴中。測定直至聚合反應導致產生氣泡為止之時間。又，亦用不包含聚合防止劑之乙酸乙酯進行相同之測定，將該時間差設為聚合抑制時間(單位：秒)。聚合抑制時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果

記載於表5中。

**【0060】**

(實施例36~44)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表5記載之添加量以外，以與實施例35相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表5中。

**【0061】**

(比較例41~50)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表5記載之添加量以外，以與實施例35相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表5中。

**【0062】**

[乙酸乙酯之聚合防止試驗2]

(實施例45)

將去除穩定劑後之10 g 乙酸乙酯放入試管中，並向其中添加10 ppm 乙酸及130 mg 作為聚合觸媒之過氧化月桂醯。以表6記載之量向其中添加4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌作為聚合防止劑後，將試管在大氣開放條件下浸漬於設定為65°C 之水浴中。測定直至聚合反應導致產生氣泡為止之時間。又，亦用不包含聚合防止劑之乙酸乙酯進行相同之測定，將該時間差設為聚合抑制時間(單位：秒)。聚合抑制時間越長，表示聚合防止效果越高。將結果記載於表6中。

**【0063】**

(實施例46～54)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表6記載之添加量以外，以與實施例45相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表6中。

**【0064】**

(比較例51～60)

除將4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌變更為表6記載之添加量以外，以與實施例45相同之方法，實施聚合防止試驗。將結果記載於表6中。

**【0065】**

如實施例35～44所示，對於乙酸乙烯酯而言，於包含作為本發明之聚合防止劑之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌之情形時，均聚合抑制時間為315秒以上，發揮出優異之聚合防止效果。另一方面，如比較例41～50所示，當為本發明之聚合防止劑以外之構成時，均聚合抑制時間為310秒以下，聚合防止效果明顯變差。

又，於乙酸乙烯酯中包含乙酸之情形時，如比較例51～60所示，促進聚合，聚合抑制時間為250秒以下，但如實施例45～54所示，當包含本發明之聚合防止劑時，均聚合抑制時間為270秒以上，即便為包含乙酸之易發生聚合之狀況，亦發揮出優異之聚合防止效果。

【0066】

[表5]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				聚合抑制時間 (秒)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	35	20	5	30	5	315
	36	20	5	30	10	354
	37	20	7	30	5	332
	38	30	5	40	5	497
	39	40	5	50	5	649
	40	40	7	50	5	673
	41	40	5	50	25	721
	42	50	5	80	5	812
	43	100	10	150	5	935
	44	150	15	200	5	1211
比較例	41	25	0	30	5	143
	42	20	5	35	0	163
	43	35	0	30	5	190
	44	40	5	45	0	217
	45	45	0	40	5	264
	46	50	5	85	0	309
	47	10	0	0	0	64
	48	0	10	0	0	27
	49	0	0	100	0	112
	50	0	0	0	10	32

## 【0067】

[表6]

	No.	聚合抑制劑(ppm)				聚合抑制時間 (秒)
		H-TEMPO	H-TEMPOH	HQ	BQ	
實施例	45	20	5	30	5	278
	46	20	5	30	10	292
	47	20	7	30	5	305
	48	30	5	40	5	312
	49	40	5	50	5	334
	50	40	7	50	5	365
	51	40	5	50	25	398
	52	50	5	80	5	447
	53	100	10	150	5	612
	54	150	15	200	5	956
比較例	51	25	0	30	5	116
	52	20	5	35	0	134
	53	35	0	30	5	149
	54	40	5	45	0	196
	55	45	0	40	5	225
	56	50	5	85	0	242
	57	10	0	0	0	50
	58	0	10	0	0	14
	59	0	0	100	0	93
	60	0	0	0	10	18

[產業上之可利用性]

## 【0068】

藉由使用本發明之處理方法作為乙烯化合物之聚合防止方法，能夠有效地抑制聚合，能夠於乙烯化合物之製造、純化時防止產生污染，並能夠實現設備之有效率之運轉。

## 【發明申請專利範圍】

### 【請求項1】

一種乙烯化合物之聚合防止方法，其特徵在於，使選自(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯化合物、(甲基)丙烯腈、乙酸乙烯酯之群中之1種以上之乙烯化合物中包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶、對苯二酚、及苯醌。

### 【請求項2】

如請求項1之方法，其中相對於上述乙烯化合物，包含4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基0.01~1000 ppm、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶0.01~1000 ppm、對苯二酚0.01~1000 ppm、苯醌0.01~1000 ppm。

### 【請求項3】

如請求項1或2之方法，其中上述乙烯化合物中所含之4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與對苯二酚之重量比為1：40~10：1。

### 【請求項4】

如請求項1或2之方法，其中4-羥基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶氧基自由基與1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶之重量比為0.1：1~30：1。

### 【請求項5】

如請求項1或2之方法，其中對苯二酚與苯醌之重量比為1：2~60：1。

### 【請求項6】

如請求項1或2之方法，其中上述乙烯化合物中包含1 ppm以上之乙酸及/或硫酸。