

公告本

修正
補充

申請日期	84.11.13
案 號	84112216
類 別	208F2/40, 208K5/16

A4
C4

321656

(以上各欄由本局填註)

321656

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	抑制乙烯基芳香系單體早期聚合的方法和組成物
	英 文	A METHOD AND COMPOSITION FOR INHIBITING PREMATURE POLYMERIZATION OF VINYL AROMATIC MONOMERS AND
二、發明 創作人	姓 名	(1) 洛蘭·亞瑟·艾德文·溫特 (2) 弗克·哈慕·安恩
	國 籍	美國
	住、居所	(1) 美國10504紐約州·阿蒙市·班克斯維爾路23號 (2) 美國10541紐約州·瑪歐派克市·綠野路30號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞士
	住、居所 (事務所)	瑞士4057巴賽爾城·克律貝街141號
	代 表 人 姓 名	1. 恩斯特·阿特黑爾 2. 漢斯-培特·威特林

裝

訂

線

321656

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

瑞士 國(地區) 申請專利，申請日期：1994.11.28 案號：08/345,097，☐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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (f)

本發明係關於一種組成物，製法以及一起使用硝鹽基抑制劑與氧以防止乙烯基芳香系單體早期聚合的方法。

已知乙烯基芳香系單體化合物如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯在高溫下有強烈的聚合傾向，製備此類單體的方法典型包括在高溫下蒸餾。

為了預防乙烯基芳香系單體在蒸餾純化方法期間早期聚合，曾有各種化合物被揭示作為聚合抑制劑，這些化合物包括元素硫和許多有機化學品類。這些物質也使業界獲得不同程度的成功。這些有機物質包括硝酸化酚衍生物，C-亞硝基和N-亞硝基化合物和硝鹽基衍生物。此類抑制劑的特別有效類別為位阻胺硝鹽基，此類安定的自由基的特徵是具備NO*，星號*代表未配對電子，氮原子進一步側接有兩個碳原子，兩者皆不連接氫原子。通常這些側接碳原子進一步連接各種橋基以形成環結構，例如六員哌啶，哌嗪，5員吡咯啉和類似物。整體而言，這些安定的自由硝鹽基（也稱為nitroxide）被稱為“位阻胺”硝鹽基自由基。此類化合物不僅僅是不飽和單體自由基引發聚合有用抑制劑，經發現也可以作為生化應用上的旋轉（spin）標記。

蘇俄專利1,027,150揭示使用硝鹽基安定苯乙烯，蘇俄專利1,139,722號揭示使用雙-硝鹽基作為苯乙烯的熱聚合抑制劑。日本Hei 1-165534揭示使用1-哌啶氧基衍生物作為苯乙烯的聚合抑制劑。

五、發明說明(>)

蘇俄專利 1,558,888 揭示以硝鹽基抑制苯乙烯的聚合。
美國專利 3,733,326 揭示以自由前驅物抑制乙烯基單體的聚合。以某些位阻胺硝鹽基衍生物抑制苯乙烯聚合也在 Y. Miura, S. Masuda and M. Kinoshita, Die Makromolekulare Chemie, 1972, 160, 243-249, M.D. Gold'fein, E.A. Ragikov, V.N. Kozhevnikov, A.D. Stepukhovich and A.V. Trubnikov, Vysokomol. soyed, 1975, A17(8), 1671-1677 translated in Polymer Science (USSR), 1975, A17(8), 1919-1927 and G. Moad, E. Rizzardo, and D.H. Solomon, Polymer Bulletin 1982, 6, 589-593 中有討論。結合安定的硝鹽基化合物與芳香系硝基化合物來抑制乙烯基芳香系化合物之聚合是美國專利 5,254,760(1993)之主題。

本發明的目的之一是提供一種組成物，其包括乙烯基芳香系化合物，一有效數量的硝鹽基抑制劑以及氧或空氣，使抑制劑的效率達到最佳。

本發明的另一目的是提供一種高度效率地使用硝鹽基抑制劑的方法。

到目前為止已經發現硝鹽基抑制劑在乙烯基芳香系單體的效率在小量氧或空氣的存在下已經實質地大幅提升。抑制時間，也就是到聚合起始的時間，在典型情況下與完全無氧的情況比較會增加二到四倍。在某些情形，連續或間斷的在整個蒸餾過程中添加空氣可能不是想要的情況，

五、發明說明()

其無氧情況是較佳的標準操作模式。在此類情況下，將空氣注入系統中可被用來使任何在起始條件下開始進行的聚合反應驟冷，因此得以避免任何可能造成的災害。

以空氣或氧來提高抑制活性的方法特別值得重視，在現有顯示氧不會促進或抑制熱苯乙烯聚合物之文獻中更是非顯而易知(P.D. Bartlett, Angew. Chem., 67, 45-52 (195)，即使氧能夠抑制其它單體如丙烯系單體的聚合係習知的。

本發明係關於一種組成物，其包括

(a) 乙烯基芳香系化合物，和

(b) 足以防止乙烯基芳香系化合物在蒸餾或純化期間早期聚合的有效抑制數量的安定阻硝鹵基化合物，其與有效數量的氧或空氣一起使用以增強阻硝鹵基化合物的抑制活性。

阻硝鹵基化合物的有效數量例如為1到2000 ppm，以成份(a)重量為基準。

較佳的阻硝鹵基化合物數量為5到1000 ppm，以成份(a)重量為基準。

氧或空氣的有效數量例如為10 ppm到約1000 ppm，以成份重量為基準。此數量的實際上限將視安全考量而定。

成份(a)的乙烯基芳香系單體例如選自包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯甲苯，二乙烯基苯，苯乙烯磺酸

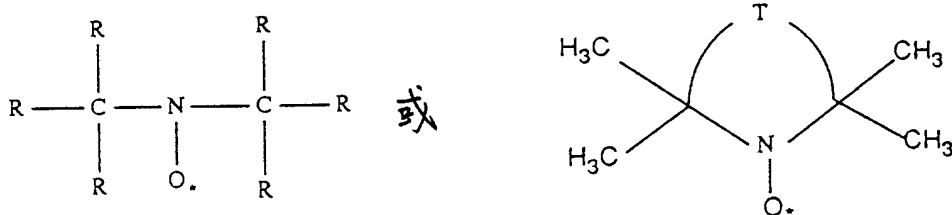
五、發明說明(4)

和結構異構物，該化合物衍生物和其混合物。

較佳者，乙烯基芳香系單體為苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯或二乙烯基苯；最佳者為苯乙烯。

本發明適用於位阻胺硝鹽基，一般而言也就是至少具備一個 $\text{NO}^{\bullet}$ 基者，星號*代表未配對電子，氮原子進一步側接有兩個碳原子，兩者皆不連接氫原子。這些側接碳原子進一步連接各種橋基以形成環結構，例如六員吡啶，吡嗪，5員吡咯啉和類似物。

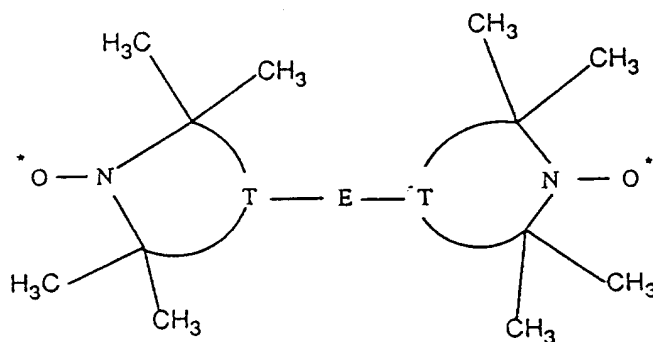
可用於本發明的位阻胺例如相當於以下結構：



其中

每個 R 為烷基，T 為需要完成 5 員或 6 員環。

二或多個硝鹽基可存在於相同分子，係經由如下所示之 T 之連接而成，以下的 E 為一連接基。



五、發明說明(5)

另外的位阻胺硝鹽基化合為那些式 I 到 I I I 者，特別是式 I I，如 EP-A-592363 第 3 頁所揭示，其中位阻氮原含 - O * 基；以及那些揭示於 EP-A-592363，4 到 21 頁的式 I V 到 X，其中 G^{1 1} 為氧基者。

可用於本發明的非限定性的硝鹽基化合物實例如以下所列者：

二 - 三級丁基硝鹽基，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇

，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酮

，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 基酯
酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
丙酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
2 - 乙基己酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2，2，6，6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
硬脂酸鹽，

五、發明說明(6)

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
苯酸鹽,

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
4 - 三級丁基苯酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)琥珀酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)己二酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)癸二酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)正丁基丙二酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)酞酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)異酞酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)對酞酸鹽,

雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基)六氫對酞酸鹽,

N, N' - 雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲
基哌啶 - 4 - 基)己二醯胺,

N - 雙(1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶

五、發明說明(7)

- 4 - 基) 己內鹽胺,

2, 4, 6 - 參 - (1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 氰尿酸鹽,

2, 4, 6 - 參 - [N - 丁基 - N - (1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基)] - s - 三嗪, 或

4, 4' - 乙烯雙(1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 3 - 酮)。

較佳的成份(b)之位阻胺硝鹽基化合物為

雙(1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸鹽,

1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶,

雙(1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 正丁基丙二酸鹽,

雙(1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 琥珀酸鹽,

雙(1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 六氫對酞酸鹽,

1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
4 - 三級丁基苯酸鹽,

1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
丙酸鹽, 或

1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
苯酸鹽。

五、發明說明(8)

本發明的範圍尚包括組成物也含有如乙基苯的溶劑或含溶解的聚合物如飽和或不飽和聚酯。

本發明也關於一種抑制乙烯基芳香系化合物在蒸餾或純化期間早期聚合的方法，其包括將有效防止該乙烯基芳香系化合物在蒸餾或純化期間早期聚合的抑制數量的安定位阻硝鹼基化合物與有效數量的氧或空氣一起使用，以增強硝鹼基化合物的抑制活性。

乙烯基芳香系化合物在50到150℃的溫度被蒸餾或純化，以連續或間斷方式將安定的硝鹼基化合物加入乙烯基芳香系化合物發生蒸餾或純化的上游處；或者可在發生蒸餾或純化之前將安定的硝鹼化合物可在不同入口點加入乙烯基芳香系化合物方法物流中。

本發明的方法可在無氧或有氧以及空氧或氧之狀態下開始進行，然後被連續或間斷地加入乙烯基芳香系化合物，例如苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，二乙烯基苯，苯乙烯磺酸和結構異構物，以及衍生物和其混合物。進行本發明方法的較佳化合物和數量在上述發明組成物中有記載。

有效添加的聚合抑制劑數量可隨著特殊的乙烯基芳香系化合物和蒸餾條件而有很大的變化。較佳情況下，硝鹼基化合物的總量從1 ppm到約2000 ppm，以被抑制的單體重量為基準。對大部份的應用而言，抑制劑系統的使用範圍為5到1000 ppm。隨著溫度的提高，所

五、發明說明(9)

需要的抑制劑數量愈多。在乙烯基芳香系混合物的蒸餾期間，再煮鍋的溫度一般為50℃到約150℃的範圍。聚合抑制劑可在任何傳統方式下被加入被保護的單體中。可在合適的溶劑中形成濃縮溶液，以任何方式加入所要使用點的上方。因為抑制劑在作業期間會逐漸消耗，一般需要在蒸餾期間加入抑制劑以維持蒸餾裝置內有適當的抑制劑數量。此種添加方式係當抑制劑濃度被維持在最小需要水平以上時，可以一般的連續式或以間斷式將抑制劑加入蒸餾系統。

本發明也關於安定的位阻硝鹼基化合物一起與有效數量的氧或空氣一起使用以抑制硝鹼基化合物活性以抑制乙烯基芳香系化合物在蒸餾或純化期間早期聚合的應用。較佳的化合物和數量如後文之發明組成物所述。

以下實例將以一系列的批式實驗來示範本發明，對習於此技人士而言本發明一樣也適用於連續式方法以及穩定狀態，典型如業界製備乙烯基芳香系單體的方法。

以下實例將進一步說明本發明，在實例中，苯乙烯為乙烯基芳香系單體，以作為試驗單體。

實例 1 - 5

以1N的氫氧化鈉溶液和水洗滌商用苯乙烯以及後續的減壓蒸餾以除去三級間苯二酚貯存安定劑。配備溫度計，冷凝管，橡膠隔板和磁力攪拌棒的300毫升3燒瓶被加入100克以上述方式加以純化的苯乙烯和50毫克的

五、發明說明 (10)

雙 (1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸鹽，製得此代表性硝鹽抑制劑的 500 ppm 溶液。

經過 5 次抽氣和回填入氮氣而造成無氧的大氣環境，接著以純氮氣噴苯乙烯溶液 15 分鐘。將容器浸入機械攪拌且以 120℃ 油浴控制等溫條件，每隔 20 分鐘取樣一次，以折射指數測定數字測量所形成聚苯乙烯數量，再以已知濃度的純聚苯乙烯之苯乙烯溶液予以校正。在特徵性誘導期間終了立刻開始進行聚合反應。誘導期間的長度，也就是抑制時間，係在直線聚合物 / 時間之曲線進行外插而獲得。

在無氧條件下，抑制時間為 50 分鐘。在靜止空氣大氣中，抑制時間 147 分鐘，幾乎為三倍。進一步證實即使微量空氣也會造成抑制時間的大幅提高。如此，以 0.4 毫升 / 分鐘的速率將空氣噴入先前嚴格無氧基的系統中。當容器浸入預熱油浴中時開始噴入。所得到的抑制時間為 188 分鐘。

在實例 4 - 5 中，不管是在氮氣中或在空氣中均未將抑制劑加入系統中，每一種情況之聚合反應開始時間均在 6 分鐘之後，該時間也就是需要將反應物從室溫加熱到 120℃ 的時間。

這些試驗的結果如下表所示。

五、發明說明(//)

實例	1-羥氧基	起始 大氣	噴入速率	抑制時間
	抑制劑 (ppm)		毫升/分鐘	(分鐘)
1(分解)	500	氮氣	無	50
2	500	空氣(靜止)	無	147
3	500	氮氣	0.4	188
4(分解)	無	氮氣	無	6
5(分解)	無	空氣(靜止)	無	6

聚合反應[對照實例4和5;4(分解)和5(分解)開始所延遲的6分鐘時間大大反映了將樣品從25℃加熱到120℃所需要的時間。這些實例證實乙烯基芳香系單體如苯乙烯，並不像其它不飽和單體如丙烯酸，及氧在單獨使用時並不是有效的聚合抑制劑。

實例6-8

一旦在無氧條件下開始聚合，添加空氣也有短暫停止聚合的作用。如此，實例1的實驗在嚴格無氧條件下重覆進行。在約50分鐘的正常抑制時間終了，即開始聚合，使其進行10分鐘。如此使苯乙烯聚合物含量為1%，此時以6毫升/分鐘的速率將50毫升的空氣一次注入溶液中。此空氣數量含10.5毫升(0.43毫莫耳)或14毫克的氧，達到相對於苯乙烯有140ppm氧。結果，聚合立即停止，使進一步的聚合額外延遲65分鐘才開

五、發明說明 (12)

始。

注射更多的空氣更能夠使延遲時間更長。如此，500 毫升空氣在 50 毫升 / 分鐘速率下輸送 10 分鐘，會得到 98 分鐘的額外抑制時間。以 50 毫升 / 分鐘的速率連續噴空氣，在聚合開始之前有 135 分鐘的額外延遲時間。以控制噴空氣方式代表不僅可以提高硝鹽基抑制劑的效率，也立即停止剛開始進行的聚合反應。

這些結果如下表所簡述。

實 例	1-羥氧基		加入空氣	
	抑制劑 (ppm)	起 始 大 氣	體 積 (毫 升)	抑 制 時 間 (分 鐘)
1	500	氮 氣	無	50
6	500	氮 氣	50	50+65
7	500	氮 氣	500	50+98
8	500	氮 氣	7000	50+135

對照實例 9

依照實例 1 所述的程序在嚴格無氧條件下將 541 ppm 在苯乙烯中的 1-羥氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯酸鹽加熱到 120℃，製成如實例 1 之雙官能基抑制劑的相同 50 分鐘抑制時間。此單官能基衍生物的硝鹽基莫耳濃度與實例 1 雙官能基的硝鹽基莫耳濃

五、發明說明 (17)

度相同。

實例 10

在空氣大氣及額外的連續以 2 毫升 / 分鐘速率噴空氣之下，在 500 ppm 的 1- 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基苯酸鹽存在下將 100 克苯乙烯於 120℃ 加熱，在 190 分鐘之總抑制時間之後才看到開始聚合。在此種情況下，添加空氣造成抑制劑效率為對照實例 9 所用相同抑制劑但未添加空氣到系統中的 4 倍。

實例 11 - 16

為了確認各種其它位阻胺硝鹽基衍生物在有氧和無氧條件下的功能，含 500 ppm 各種硝鹽基抑制劑的苯乙烯溶液的樣品在密封管形瓶中於 120℃ 的空氣及氮氣之強迫通風式烘箱中被加熱，再由折射指數突然移動來測定何時開始聚合。在空氣和氮氣中的抑制時間如下表所示：

抑制時間 (分鐘)

實例 *	氮氣	空氣
11	98	210
12	70	146
13	72	147
14	75	134
15	73	142
16	79	140

*

五、發明說明(14)

- 1 1 1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶
- 1 2 雙 (1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 正丁基丙二酸鹽
- 1 3 雙 (1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 琥珀酸鹽
- 1 4 雙 (1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 六氫對酞酸鹽
- 1 5 1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基 4 - 三級丁基苯酸鹽
- 1 6 1 - 羥氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基 丙酸鹽

這些結果清楚的顯示本硝鹽基化合物一般為非常有效的乙烯基芳香系單體如苯乙烯的抑制劑，其作為抑制劑的效率可在伴隨著氧的存在下而獲得提升，正如所見在空氣存在下得以延長抑制時間。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱：

)

抑制乙烯基芳香系單體早期聚合的方法和組成物

硝鹽基抑制劑結合某些氧會減少製備此類單體期間早期聚合乙烯基芳香系單體合早期聚合，甚至小量的空氣結合硝鹽基抑制劑會大大延長該單體的抑制時間。

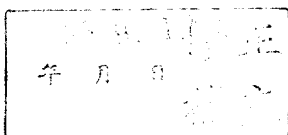
英文發明摘要 (發明之名稱：

)

A METHOD AND COMPOSITION FOR INHIBITING PREMATURE
POLYMERIZATION OF VINYL AROMATIC MONOMERS AND

Nitroxyl inhibitors in combination with some oxygen reduce the premature polymerization of vinyl aromatic monomers during the manufacturing processes for such monomers. Even small quantities of air used in combination with the nitroxyl inhibitors result in vastly prolonged inhibition times for said monomers.

六、申請專利範圍



1. 一種抑制乙烯基芳香系單體早期聚合的組成物，其包括

(a) 乙烯基芳香系化合物，和

(b) 足以防止乙烯基芳香系化合物在蒸餾或純化期間早期聚合的 1 到 2000 ppm 安定位阻硝鹼基化合物（以成份 (a) 重量為基準），其與 10 至 1000 ppm 氧或空氣（以成份 (a) 重量為基準）一起使用以增強硝鹼基化合物的抑制活性。

2. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中硝鹼基化合物數量為 5 到 1000 ppm，以成份 (a) 重量為基準。

3. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中成份 (a) 的乙烯基芳香系單體選自包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯，二乙烯基苯，苯乙烯磺酸和結構異構物，該化合物衍生物和其混合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中乙烯基芳香系單體為苯乙烯， α -甲基苯乙烯，乙烯基甲苯或二乙烯基苯。

5. 如申請專利範圍第 1 項的組成物，其中成份 (a) 的安定位阻硝鹼基化合物係選自以下組群：

二-三級丁基硝鹼基，

1-烴氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶，

1-烴氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇

六、申請專利範圍

- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酮
，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 基醋
酸鹽，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
丙酸鹽，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
2 - 乙基己酸鹽，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
硬脂酸鹽，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
苯酸鹽，
- 1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基
4 - 三級丁基苯酸鹽，
- 雙 (1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基) 琥珀酸鹽，
- 雙 (1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基) 己二酸鹽，
- 雙 (1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基) 癸二酸鹽，
- 雙 (1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4
- 基) 正丁基丙二酸鹽，
- 雙 (1 - 热氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4

六、申請專利範圍

一基) 酞酸鹽，

雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4

一基) 異酞酸鹽，

雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4

一基) 對酞酸鹽，

雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4

一基) 六氫對酞酸鹽，

N, N'-雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 己二醯胺，

N-雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 己內醯胺，

2, 4, 6-參-(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基) 氰尿酸鹽，

2, 4, 6-參-[N-丁基-N-(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)]-s-三嗪，或

4, 4'-乙烯雙(1-煙氧基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)。

6. 如申請專利範圍第1項的組成物，其中額外含一溶劑或溶解的聚合物。

7. 如申請專利範圍第6項的組成物，其中溶劑為乙基苯或者溶解解的聚合物為飽和或不飽和聚酯。

8. 一種抑制苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯或二乙烯基苯在蒸餾或純化期間過早聚合的方法，其包括以連

六、申請專利範圍

續或間斷方式在乙烯基芳香系化合物的 50℃ 至 150℃ 溫度的蒸餾或純化期間足以防止早期聚合的 1 至 2000 ppm (以乙烯基芳香系化合物重量為基準) 的安定硝鹽基化合物加入乙烯基芳香系化合物發生蒸餾或純化之上游處，其中安定的位阻硝鹽基化合物係選自

二 - 三級丁基硝鹽基，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 醇

,

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 酮

,

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 基酯

酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基

丙酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基

2 - 乙基己酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基

硬脂酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基

苯酸鹽，

1 - 烴氧基 - 2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基

4 - 三級丁基苯酸鹽，

六、申請專利範圍

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 琥珀酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 己二酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 癸二酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 正丁基丙二酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 酞酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 異酞酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 對酞酸鹽 ,

雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 六氫對酞酸鹽 ,

N , N' - 雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 己二醯胺 ,

N - 雙 (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 己內醯胺 ,

2 , 4 , 6 - 參 - (1 - 烴氧基 - 2 , 2 , 6 , 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基) 氰尿酸鹽 ,

2 , 4 , 6 - 參 - [N - 丁基 - N - (1 - 烴氧基 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

2, 2, 6, 6 - 四甲基哌啶 - 4 - 基] - s - 三嗪, 或
4, 4' - 乙烯雙 (1 - 煙氧基 - 2, 2, 6, 6 -
四甲基哌啶 - 3 - 酮) ; 與 10 到 1000 ppm 氧或空
氣 (以乙烯基芳香系化合物重量為基準) 一起使用, 以增
強硝鹽基化合物的抑制活性。

9. 如申請專利範圍第 8 項的方法, 其係在發生蒸餾或純
化處之前將安定的硝鹽化合物在不同入口點加入乙烯基芳
香系化合物方法物流中。

10. 如申請專利範圍第 8 項的方法, 其係在無氧條件下
開始進行, 之後連續或間斷將氧或空氣加入。

11. 如申請專利範圍第 8 項的方法, 其係在有氧條件下
進行。

12. 如申請專利範圍第 8 項的方法, 其中空氧或氧係以
間斷方式被加入乙烯基芳香系化合物以延長抑制聚合時間
或短暫停止立即聚合。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線