

公 告 本

申請日期	86.6.05
案 號	86107613
類 別	09k 15/20, 07c 7/20, 7/04

A4
C4

434308

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

~~新 型~~

一、 <u>發明</u> <u>名稱</u>	中 文	含單體與安定劑之混合物
	英 文	MIXTURES CONTAINING MONOMERS AND STABILIZERS
二、 <u>發明</u> <u>人</u>	姓 名	1. 亞歷山大 歐姆勒 2. 赫曼 尤爾 3. 翰斯 佛瑞德瑞奇 蘇圖瑞斯
	國 籍	均德國
	住、居所	1. 德國紐史泰德市雷斯林街25號 2. 德國法蘭克莎爾市瑪克斯-貝克曼-街22C號 3. 德國法蘭克莎爾市茲勒街9b號
三、申請人	姓 名 (名稱)	德商巴地斯顏料化工廠
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國來恩河勞域沙芬市
	代 表 人 姓 名	安德瑞斯·拜伯拜奇 維拉·史塔克

裝 訂 線

434308

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利，申請日期：	案號：	<input checked="" type="checkbox"/> 有	<input type="checkbox"/> 無主張優先權
德	1996.6.5	196 22 498.5		
	1996.8.27	196 34 470.0		

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(1)

包含單體與安定劑之混合物。

本發明係關於混合物，其除了含乙烯基之單體以外爲了於純化或蒸餾之期間避免彼等之過早之聚合作用，亦包含至少一種硝鹼基及至少一種硝基化合物，用於純化或蒸餾此等單體而無彼等之過早之聚合作用發生之一種方法，及包含硝鹼基及硝基化合物以抑制含乙烯基之單體之過早之聚合作用之混合物之使用。

已知，當溫度昇高時，多種之不飽和之化合物趨於通常經由自由基聚合作用而聚合。例如，乙烯基芳族化合物，諸如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯，必須用適合之化合物安定化俾能於以大工業規模獲得之粗產物之蒸餾純化之期間避免過早之聚合作用。通常，此等安定劑或聚合作用抑制劑係於純化階段之前加入將蒸餾之粗產物中。雖然使用此種方法，但是仍然獲得可觀數量之聚合物。於個別之案例中，特別當操作之過失發生時，於純化或蒸餾之期間可能發生存在之單體或單體混合物之完全聚合作用。由於很複雜之純化及生產之損失，因此此造成高成本。

蘇聯專利1,027,150、1,558,888及1,139,722敘述經由硝鹼基或雙硝鹼基化合物之使用而安定化苯乙烯。

日本專利公告兵(Hei) 1-165 534揭示I-六氫吡啶基氧基衍生物作爲苯乙烯之聚合作用抑制劑。美國專利3,733,326敘述經由使用自由基先質化合物而抑制乙烯基單體之聚合作用。

於美國專利4,086,147、4,105,506及4,252,615中提及硝基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

化合物，諸如2-硝基對甲苯酚或2,6-二硝基對甲苯酚，作為聚合作用抑制劑。美國專利4,132,602及4,132,603揭示鹵化之硝基芳族化合物之使用以於乙烯基芳族煙之蒸餾之起動(working-up)之期間抑制彼等之聚合作用。

然而，所有之陳述之硝基化合物僅具有小之抑制效應及因此必須以相對地高之濃度使用。倘若亦考慮此等硝基化合物之相對地高之毒性，則彼等之使用對於操作人員及環境構成值得注意之潛在危險。

於乙烯基芳族煙於降低之壓力下之蒸餾中，以與二硝基對甲苯酚衍生物組合之N-亞硝基二苯基胺為主之抑制劑之使用係於美國專利3,988,212及4,341,600中敘述。根據美國專利4,466,904及4,468,343，當氧存在時，乙烯基芳族化合物於加熱後之聚合作用可係經由使用以啡噻啉、4-第三丁基兒茶酚、2,6-二硝基鄰甲苯酚或2,6-二硝基對甲苯酚為主之一種引發劑與苯基二胺或4-第三丁基兒茶酚而避免。根據歐洲專利240 297，乙烯基芳族煙於加熱後之聚合作用可係經由使用羥胺衍生物及二硝基苯酚而壓制。然而，此等抑制劑系統之一項缺點係彼等之效率對於氧含量之強依賴性，即，根據於對應之單元中之殘餘氧之不均勻之分布，此等添加劑於純化或蒸餾之條件下或許具有不同之抑制效應。然而，此等受控制之使用變成較困難。

美國專利5,254,760敘述於純化或蒸餾之期間用於安定化乙烯基芳族化合物之硝醯基及硝基化合物之混合物。以混合物之總數量為基準，硝醯基及硝基化合物係以5至95重

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(3)

量%及95至5重量%之數量使用。由於硝鹼基化合物通常係很昂貴的，因此此種安定化添加劑，其於起動之前必須以某種數量連續地加入粗產物中，構成不能忽視之一項成本因素。

此外，當使用具有相對地高含量之硝鹼基化合物之聚合作用抑制劑時，具有部分之此等將帶入純產物中及將導致可能地需要之聚合作用之抑制作用之危險。

此等混合物之一項另外之缺點係彼等對於延緩單體之聚合作用之相對地低之效率。倘若中斷抑制劑／粗單體混合物之進料進入蒸餾裝置中，例如由於一種操作過失之結果，則不僅具有經由彼等之連續之引進而造成蒸餾塔底部之冷卻之缺乏，而且除此之外，由於不適當之安定化作用，因此具有伴隨熱之釋出之放熱聚合作用及相關之溫度上升，其轉而加速聚合作用。於極端之案例中，於長期間之內廣泛之聚合物生成可因此致使對應之純化或蒸餾單元無效。

聚合作用之長期延遲因此對於適當之抑制劑之有效之使用係一項重要之態樣。

本發明之一項目的係提供含乙烯基之單體之混合物，其於足夠長之時間內係有效的及係經濟地安定化以於純化或蒸餾之期間避免過早之聚合作用及造成於純產物中很小數量之惹起麻煩之抑制劑殘餘物。

本發明人等已發現，此種目的係經由包含下列之混合物而達成及其，令人驚訝地，滿足所有之此等標準，

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

(A) 含乙烯基之單體，

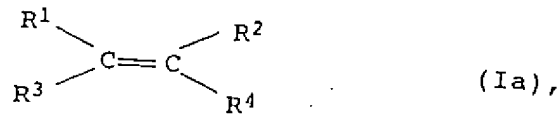
(B) 有效數量之於純化或蒸餾之期間抑制含乙烯基之單體之過早之聚合作用並且包含下列之一種混合物，

(i) 以總混合物(B)為基準，0.05至4.5重量%之一種第二胺之至少一種N-煙氧基化合物，其於 α -碳原子上不帶有氫原子，及

(ii) 以總混合物(B)為基準，99.95至95.5重量%之至少一種硝基化合物。

較佳之混合物係於每種案例中以總混合物(B)為基準，包含0.1至4.0重量%之成份(i)及99.9至96重量%之成份(ii)者。

較佳之含乙烯基之單體(A)係式(Ia)者



其中：

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 ，彼此分別地，每種係氫、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_6 -烯基、未經取代或經取代之芳族或雜芳族自由基或鹵素，

其限制條件為，不超過兩種之此等自由基同時係未經取代或經取代之芳族或雜芳族自由基。

C_1 - C_6 -烷基自由基包括甲基至乙基至己基之線性烷基鏈及對應之分枝之自由基。此外，適合之 C_2 - C_6 -烯基自由基

五、發明說明(5)

係乙烯基、丙烯基、及其他至己烯基及於飽和之基團中分枝之基。未經取代及經取代之芳族或雜芳族基之實例係苯基、吡啶基、烷基苯基或烷基吡啶基，諸如甲基苯基、甲基吡啶基、乙基苯基或乙基吡啶基，烯基苯基或烯基吡啶基，諸如乙烯基苯基或乙烯基吡啶基，羧基苯基或羧基吡啶基，甲醯基苯基或甲醯基吡啶基、磺酸基苯基或磺酸基吡啶基、羥基苯基或羥基吡啶基、胺基苯基或胺基吡啶基、硝基苯基或硝基吡啶基、及萘基或經由烷基、烯基、羧基、甲醯基、磺酸基、羥基、胺基或硝基取代之萘基。通常使用之鹵素自由基係氟或氯，及有時溴。

倘若，例如，於每種案例中考慮於一側具有一種芳族或雜芳族自由基及於另一側具有一種 C_1-C_6 -烷基自由基，及倘若自 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 之剩餘之兩自由基每種係氫之化合物，則加入之單體之實例係 α -甲基苯乙烯(2-苯基-丙-1-烯)、兩種 β -甲基苯乙烯異構物(正-及反-1-苯基-丙-1-烯)、 α -乙基苯乙烯(2-苯基丁-1-烯)、兩種 β -乙基苯乙烯異構物(正-及反-1-苯基丁-1-烯)至 α -己基苯乙烯(2-苯基辛-1-烯)及兩種 β -己基苯乙烯異構物(正-及反-1-苯基辛-1-烯)。

相似地，當使用吡啶基以取代苯基自由基時，獲得化合物2-吡啶基-丙-1-烯、正-及反-1-吡啶基-丙-1-烯、2-吡啶基丁-1-烯、正-及反-1-吡啶基丁-1-烯至2-苯基辛-1-烯及兩種異構物正-1-吡啶基辛-1-烯及反-1-吡啶基辛-1-烯。當然此處亦包括者係在關於連接乙烯基至吡啶基之鍵

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(6)

之吡啶-N-原子之位置中相異之異構物。倘若苯基或吡啶基自由基係由上述之基取代，則獲得化合物諸如 α -甲基苯乙烯磺酸(2-磺酸基苯基丙-1-烯)、 α -甲基-硝基苯乙烯(2-硝基苯基丙-1-烯)、 α -乙基-苯乙烯磺酸(2-磺酸基苯基丁-1-烯)、 α -乙基-硝基苯乙烯(2-硝基苯基丁-1-烯)、同系之吡啶基單體或對應之 β -經取代之化合物之正/反-異構物。當然此處亦包括起源自在關於苯基-乙烯基鍵之苯環上之取代基之位置之異構物或，於經取代之吡啶自由基之案例中，起源於吡啶N-原子、取代基及吡啶基-乙烯基鍵之互相之相對位置者。

經由選擇於一側一種芳族或雜芳族自由基及在另一側一種 C_2-C_6 -烯基，及倘若兩種剩餘之自由基再一次係氫，則經取代之丁二烯類亦係於可獲得之單體之中。使用，例如，化合物1-或2-苯基丁二烯、於一側具有對應之正/反-異構物之1-或2-吡啶基丁二烯及，於吡啶基自由基之案例中，再一次起源於N原子對於吡啶基-乙烯基鍵之相對位置之位置異構物，係可能的。此處，於芳族或雜芳族系統上亦可發生以上另外提及之各種取代基。

根據本發明，亦可使用芳族或雜芳族經取代之乙烯系化合物，諸如苯乙烯、乙烯基吡啶、二乙烯基苯、硝基苯乙烯、苯乙烯磺酸類、乙烯基甲苯及，倘若需要，其等之異構物。

根據式(Ia)，於此等經單取代之乙烯系化合物中，自由基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 之三種係氫及僅一種係一種芳族或雜芳

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

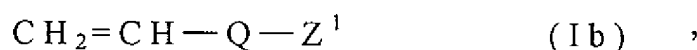
五、發明說明(7)

族未經取代或經取代之基，即於苯基、吡啶基、乙烯基苯基、硝基苯基、磺酸基苯基及甲基苯基之次序。倘若需要，亦可使用其中兩種或四種自由基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係氫及剩餘之自由基係芳族或雜芳族基之經雙取代之乙烯系化合物。通常，此等係對稱地經取代之二苯乙烯類諸如4,4'-二胺基二苯乙烯、4,4'-二硝基二苯乙烯、4,4'-二硝基二苯乙烯-2,2'-二磺酸、4,4'-二胺基二苯乙烯-2,2'-二磺酸(黃酮酸(flavonic acid))或彼等之正-或反-異構物。使用關於取代基或在關於乙烯基之芳族或雜芳族系統中取代基之位置彼此相異之此等異構物，當然亦係可能的。根據式(I)，於此等二苯乙烯中兩種之自由基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 係氫及剩餘之自由基係不比鄰之自由基，其於此種案例中亦係相同的，於次序胺基苯基、硝基苯基、硝基磺酸基苯基及胺基磺酸基苯基。

於申請專利之混合物中亦可使用含鹵素之單體，諸如氯乙烯、二氯亞乙烯、氟乙烯、溴乙烯及氯丁二烯(2-氯-1,3-丁二烯)。

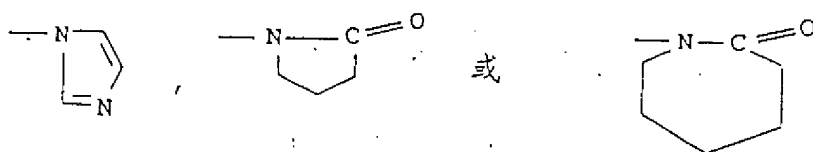
使用含乙烯基之單體，不僅作為與彼等之異構物之一種混合物，而且亦作為與彼此之一種混合物，如於粗產物中獲得(例如於彼等之製備中)，當然係可能的。

另外之較佳之含乙烯基之單體(A)係屬於式(Ib)者



五、發明說明(8)

其中

Q 係氧或 $-NZ^2-$ ，
O Z^1 係 $\begin{array}{c} \parallel \\ -C- \end{array} Z^3$ ， Z^2 係氫或 C_1-C_4 -烷基或，連同 Z^3 ，係一種飽和或不飽和之 C_3 -、 C_4 或 C_5 -伸烷基鍵橋，其中一個或兩個 CH_2 基可係由 NH 、 $N(C_1-C_4\text{-烷基})$ 、 $N(C_6-C_{10}\text{-芳基})$ 或氧取代及一個或兩個 CH 基可係由 N 取代及 Z^3 係氫， C_1-C_4 -烷基或一種自由基，其，連同 Z^2 ，係一種飽和或不飽和之 C_3 -、 C_4 -或 C_5 -伸烷基鍵橋，其中一個或兩個 CH_2 基可係由 NH 、 $N(C_1-C_4\text{-烷基})$ 、 $N(C_6-C_{10}\text{-芳基})$ 或氧取代及一個或兩個 CH 基可係由 N 取代。式(Ib)之單體(A)，其係包含於新穎混合物中，可包含氧如 Q 。於此等單體中，其中 Z^1 係 C_1-C_4 -烷基(即甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基)之乙烯基醚類作為新穎單體組合物之一種成分係特別適合的。倘若 Q 係 $-NZ^2-$ ，則 Z^1 較佳地係 $-CO-Z^3$ 。除了氫及陳述之 C_1-C_4 -烷基以外，其他適合之自由基 Z^3 係連同 $-NZ^2-$ 形成一種飽和或不飽和之5-至7-員環之自由基。此等環系統之實例係：

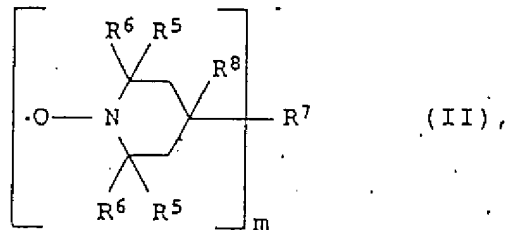
五、發明說明(9)

特定言之N-吡咯啉酮基及N-己內醯胺基自由基。

於新穎之組合物中，較佳之單體係N-乙基甲醯胺、N-乙基-2-吡咯啉酮、N-乙基-ε-己內醯胺及上述之C₁-C₄-烷基乙基醚類。

於此等單體中，N-乙基甲醯胺係特別較佳的。

於新穎之單體組合物中，較佳之N-烴氧基化合物係通式(II)者

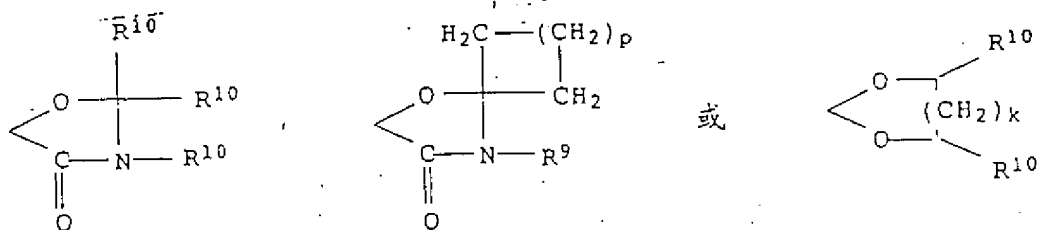


其中

R⁵及R⁶，彼此分別地，每種係C₁-C₄-烷基、或苯基或者，連同彼等鍵結之碳原子，係一種5-或6-員之飽和烴環，

R⁷係氫、羥基、胺基或經由氧或氮鍵結之一種m-價有機自由基或者，連同R⁸，係氧或於R⁸項下定義之一種環結構，

R⁸係氫，C₁-C₁₂-烷基或，連同R⁷，係氧或，連同R⁷及彼等鍵結之碳原子，形成下列之環結構



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

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(10)

其中，當 R^7 連同 R^8 形成一種共同自由基時， m 係1，
 R^9 係氫、 C_1-C_{12} -烷基或 $-(CH_2)_z-COOR^{10}$ ，
 R^{10} 係相同或不同之 C_1-C_{18} -烷基自由基，
 k 係0或1，
 z 及 p ，彼此分別地，每種係1至12及
 m 係1至100。

R^5 及 R^6 可係 C_1-C_4 -烷基，諸如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基或共同可形成一種四-或五亞甲基。 R^5 及 R^6 每種較佳地係甲基。

適合之自由基 R^8 之實例係氫、上述之 C_1-C_4 -烷基及戊基、第二戊基、第三戊基、新戊基、己基、2-甲基戊基、庚基、2-甲基己基、辛基、異辛基、2-乙基己基、壬基、2-甲基壬基、異壬基、2-甲基辛基、癸基、異癸基、十一基、異十一基、十二基及異十二基(名稱異辛基、異壬基及異癸基係俗名及起源自經由羰基合成而獲得之羰基化合物；比較烏爾曼(Ullmann)之工業化學百科全書，第五版，A1冊，第290-293頁，及A10冊，第284及285頁)。

p 較佳地係6至12，特別較佳地9。

z 較佳地係1至4，特別較佳地2。

除了氫以外，適合之自由基 R^9 之實例係上述之 C_1-C_{12} -烷基。 R^9 較佳地係氫、 C_1-C_4 -烷基或 $(CH_2)_z-COO(C_1-C_6$ -烷基)，特別較佳地 $-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_{11}-CH_3$ 及 $-CH_2-CH_2-COO(CH_2)_{13}-CH_3$ 。

R^{10} 可係，例如，上述之 C_1-C_{12} -烷基或十三基、異十三

(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

裝

訂

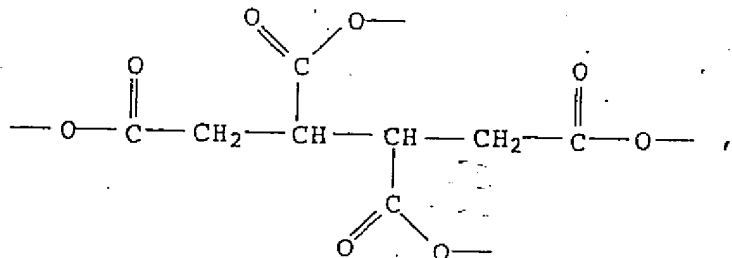
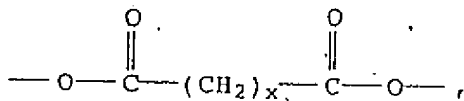
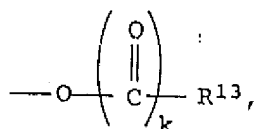
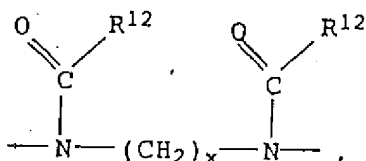
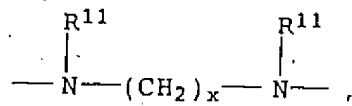
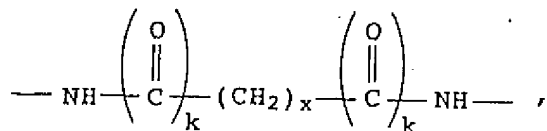
原

五、發明說明(11)

基、十四基、十五基、十六基、十七基或十八基之一種。
十二基及十六基係較佳的。

經由氧而鍵結之較佳單價有機自由基 R^7 係羥基及(C₁-C₄)-烷氧基，例如，甲氧基、乙氧基、丙氧基或第三丁氧基。

較佳之m-價自由基 R^7 係，例如，下列自由基



(請先閱讀背面之注意事項再填為本頁)

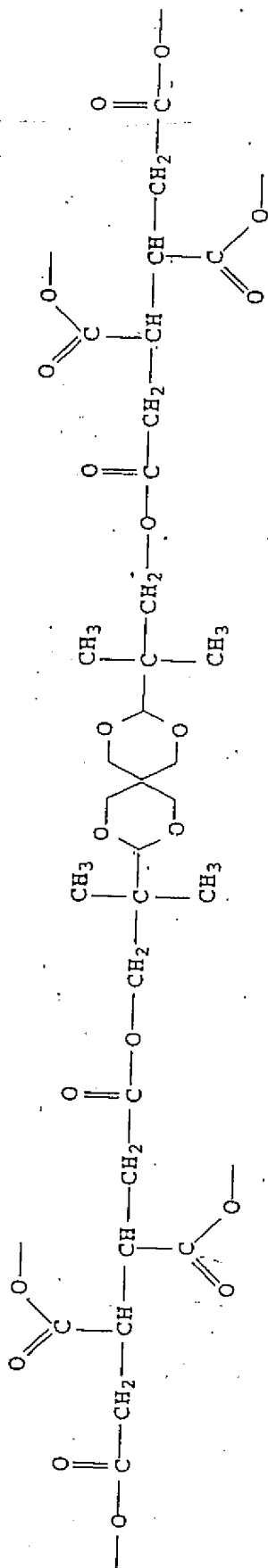
裝

訂

原

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (12)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

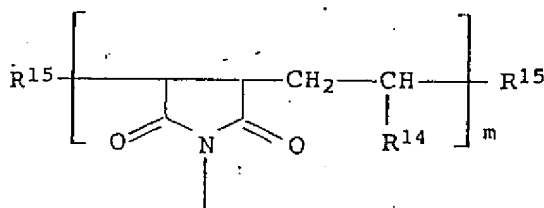
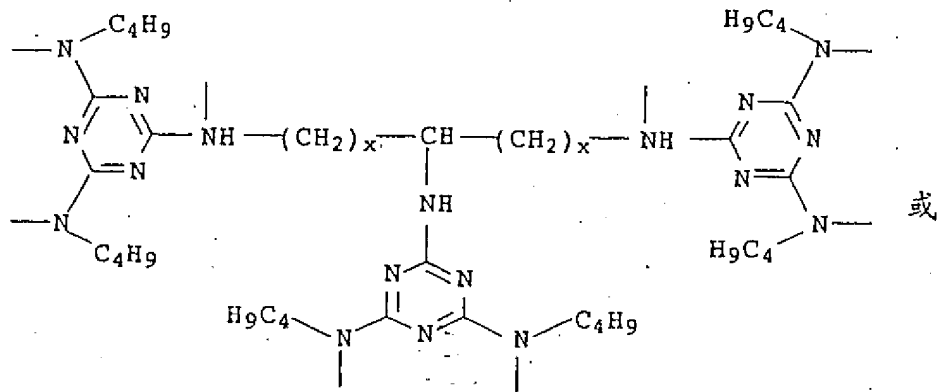
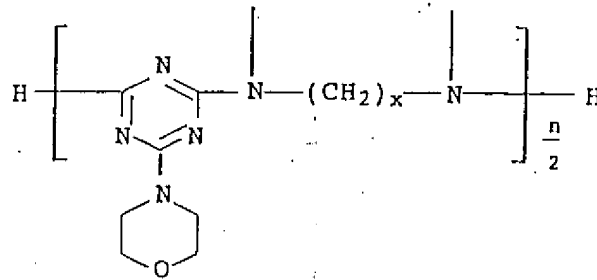
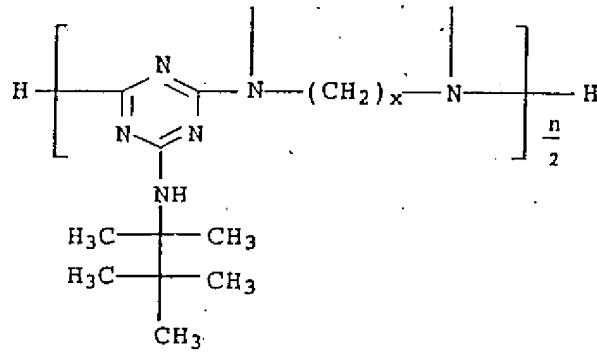
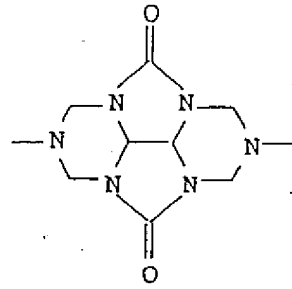
裝

訂

頁

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(14)

其中

R^{11} 係 C_1-C_{12} -烷基或 $-(CH_2)_z-COOR^{10}$ ，

R^{12} 係氫或 C_1-C_{18} -烷基，

R^{13} 係 C_1-C_{18} -烷基、乙烯基或異丙烯基，

R^{14} 係 C_8-C_{22} -烷基，

R^{15} 係氫或如於開始之單體之自由基聚合作用中通常生成之一種有機自由基，

k 係 0 或 1，

x 係 1 至 12 及

n 係一種偶數 m 。

倘若 R^7 係此等自由基之一種，則 R^8 較佳地係氫。 m 可係 1 至 100。 m 較佳地係 1、2、3、4 或自 10 至 50 之一數字，通常使用混合物，特別於低聚合或聚合之自由基 R^7 之案例中。

適合之自由基 R^{11} 係相同於爲了 R^9 所敘述之自由基。 R^{11} 較佳地係 C_1-C_4 -烷基。

除了氫以外，適合之自由基 R^{12} 係相同於已爲了 R^{10} 所敘述之自由基。 R^{12} 較佳地係氫。

適合之自由基 R^{13} 係乙烯基、異丙烯基及 $C_{15}-C_{17}$ -烷基。

適合之自由基 R^{14} 之實例係上述之 C_8-C_{18} -烷基自由基及十九基、二十基、二十一基及二十二基。於碳鏈之長度中係不同之相異之自由基 R^{14} 之混合物係較佳的。

R^{15} 係氫或如於開始之單體之自由基聚合作用中生成之一種有機自由基，例如自聚合作用引發劑或自作爲一種中間

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

原

五、發明說明(15)

體發生之一種自由基而生成之一種自由基、或另一種自由
基諸如對於熟諳此技藝者係熟悉者。

作為新穎之單體組合物之成分(i)，較佳之硝醯基化合物
亦係下列：

- 1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶、
- 1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-醇、
- 1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-酮、
- 乙酸1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基酯、
- 2-乙基己酸1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基酯、
- 硬脂酸1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基酯、
- 苯甲酸1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基酯、
- (4-第三丁基)苯甲酸1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-
4-基酯、
- 丁二酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 己二酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 癸二酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 正丁基丙二酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)
酯、
- 酞酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 異酞酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 對酞酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)酯、
- 六氫對酞酸雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)
酯、
- N,N'-雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)己二

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(16)

醯二胺、

N-(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)己內醯胺、

N-(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)十二基丁二醯亞胺、

2,4,6-叁-[N-丁基-N-(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)]-S-三吡、

4,4'-伸乙基雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-3-酮)、

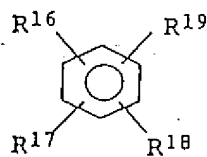
N,N'-雙(1-煙氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-

N,N'-雙-甲醯基-1,6-二胺基己烷及

亞磷酸叁-(2,2,6,6-四甲基-1-煙氧基六氫吡啶-4-基)酯。

敘述之硝醯基化合物可係自對應之六氫吡啶化合物經由氧化作用，例如用過氧化氫，而製備。此種氧化作用之細節係，例如，於先前之德國專利申請案195 101 84.7中陳述。於 α -碳原子上不帶有氮原子之第二胺類，諸如六氫吡啶化合物，及彼等之製備通常係已知的。由於氧化反應時常不進行至完成，因此作為開始之化合物之六氫吡啶化合物及部分地氧化之中間物亦可係存在於新穎之單體組合物中。

單體混合物包含，作為成分(ii)，至少一種式(III)之芳族硝基化合物



(III),

五、發明說明(17)

其中

R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} ，彼此分別地，每種係氫、 C_1-C_6 -烷基、鹵素或式CN、SCN、NCO、OH、 NO_2 、COOH、CHO、 SO_2H 或 SO_3H 之一種自由基，

其限制條件為至少一種之自由基 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 係硝基，及芳族環可係另外地經苯并基稠合的。

適合之化合物之實例係1,3-二硝基苯、1,4-二硝基苯、2,6-二硝基-4-甲苯酚、2-硝基-4-甲苯酚、2,4,6-三硝基苯酚、2,4-二硝基-1-萘酚、2,4-二硝基-6-甲苯酚、2,4-二硝基氣苯、2,4-二硝基苯酚、2,4-二硝基-6-第二丁苯酚、4-氟基-2-硝基苯酚及3-碘-4-氟基-5-硝基苯酚。芳族硝基化合物，諸如2,6-二硝基-4-甲苯酚、2-硝基-4-甲苯酚、2,4-二硝基-6-第二丁苯酚或2,4-二硝基-6-甲苯酚，其中自由基 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 之一種係硝基、一種係羥基及一種係 C_1-C_6 -烷基，係較佳地使用。

此外，除了成分(i)及(ii)以外，可將選自包括芳族亞硝基化合物、啡噻吡類、醌類、氫醌類及彼等之醚類、酚類及彼等之醚類、羥胺類及仲苯基二胺類之一種或一種以上之共安定劑加入混合物(B)中。

適合之芳族亞硝基化合物之實例係對亞硝基苯酚、對亞硝基鄰甲苯酚及對亞硝基-N,N'-二乙基苯胺。

另外之共安定劑亦可係經取代之酚類或氫醌類，例如下列：

4-第三丁基兒茶酚、甲氧基氫醌、2,6-二第三丁基-4-甲

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(18)

苯酚、正十八基 β -(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-丙酸酯、1,1,3-叁-(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-叁-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-苯、1,3,5-叁-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)異三聚氰酸酯、1,3,5-叁- $[\beta$ -(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醯基氧基乙基]異三聚氰酸酯、1,3,5-叁-(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基苄基)異三聚氰酸酯及異戊四醇基肆- $[\beta$ -(3,5-二第三丁基-4-羥基-苯基)-丙酸]酯。

用於新穎之單體組合物之安定化作用，此等組合物包含有效數量之混合物(B)，每種案例中以單體組合物之總數量為基準，其就大體而論意表0.0002至5(較佳地0.0005至0.5)重量%之混合物(B)。

當然，混合物(B)亦可包含不同之新穎之硝醯基及亞硝基化合物及陳述之共安定劑之混合物。

混合物(B)可係於純化或蒸餾之前或於其之期間內以有效之數量加入單體中，俾能抑制過早之聚合作用。於特定之案例中，分別地及較佳地於空間中之不同之點將成分(i)及(ii)，具有或不具有一種或一種以上之陳述之共安定劑之添加，加入，亦可係必要的。

新穎之安定劑混合物(B)可係以本身或如具有適合之稀釋劑之協助之一種懸浮液或溶液使用。通常可使用彼等以抑制，較佳地，具有自由基聚合作用之能力之單體之過早之聚合作用並於廣泛之溫度範圍內顯示彼等之安定化效應。彼等於-50至+50°C之任何習用之儲存溫度及亦於如使用之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

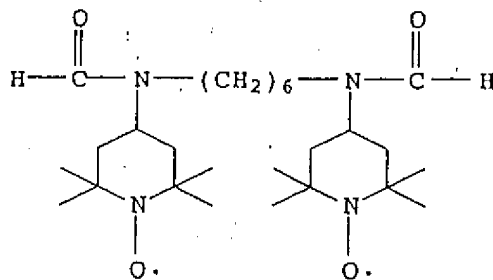
訂

五、發明說明 (19)

高溫度(例如於單體之蒸餾或純化中)係有效的。安定化方法之壓力範圍亦係不嚴苛的。安定劑於大氣壓力及亦於降低之壓力(如於某些蒸餾方法中使用)係有效的。

實例

1.



之製備

將600毫升之過氧化氫之一種以重量計30%強度水溶液(19.6莫耳)於2小時之過程中加入於70°C之540克(1.37莫耳)之N,N'-雙-[2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基]-N,N'-雙-甲醯基-1,6-二胺基己烯、800毫升水、150毫升異丁醇及200毫克硫酸鎂之一種懸浮液中及維持混合物於此種溫度歷時另外之16小時。其後，冷卻混合物至室溫及以通常之方式分離沉澱之產物。

產率：85%，熔點：169至170°C。

特性顯示，獲得並使用於另外之實驗(以下稱為F)之產物包含約60%之以上式之二硝醯基化合物。

2. 混合物：

穩定狀態測量：

五、發明說明(20)

將500克之於以下表1中陳述並包含苯乙烯、產物F及硝基化合物2,4-二硝基-6-第二丁苯酚(DNBP)之混合物於氮之大氣壓力下於一種反應容器中加熱至110°C。將每小時250克之相同混合物連續地計量進入此種維持恆溫之混合物中，及連續地移除相同之數量。於穩定狀態中於排出物中測量平衡聚合物含量。於360分鐘之後，模擬一種動力失效(批式操作)。停止抑制劑之計量。於60分鐘之過程中溫度連續地上升至145°C。於30分鐘之間隔測量聚合物含量。獲得下列之結果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

東

五、發明說明(21)

表 I

混合物	安定劑(混合物(B))			單體(A)	總混合物之安定劑含量	於穩定狀態中之聚合物含量	於批式操作歷時60分鐘後之聚合物含量
	硝醯基化合物	重量%	硝基化合物				
1	F	2	DNBP	含乙烯基之單體			
2	F	2.9	DNBP	苯乙烯	0.15	0.02	0.2
3	F	3	DNBP	苯乙烯	0.155	0.02	0.2
4	F	1.5	DNBP	苯乙烯	0.10	0.04	0.6
比較	F	5	DNBP	苯乙烯	0.20	-	-
				苯乙烯	0.06	0.08	> 1

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

裝

五、發明說明(22)

不穩定狀態測量：

於以一攪拌器、回流冷凝器及一內部溫度計裝備之一種250毫升圓底燒瓶中，將於表2中陳述之混合物於一種氮大氣下經由一種油浴而加熱至 140°C 及維持於此溫度。

於到達 140°C 之最後溫度之後，於15分鐘之間隔測定聚合物含量($t_0=0$ 分鐘，係當到達最後溫度時之時間)。

結果係表示於表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (23)

表2

混合物	聚合物含量之變動如時間之函數(%)							
	0分鐘	15分鐘	30分鐘	45分鐘	60分鐘	75分鐘	90分鐘	
1	0.08	0.2	0.4	0.6	1.0	>2	-	
3	0.1	0.2	0.8	1.0	2.0	-	-	
4	0.06	0.1	0.2	0.4	0.8	1	2	
比較	0.2	1	>2	-	-	-	-	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

四、中文發明摘要(發明之名稱:

含單體與安定劑之混合物

使用包含下列之混合物及一種混合物(B),以抑制單體之過早之聚合作用,

(A) 含乙烯基之單體,及

(B) 有效數量之於純化或蒸餾之期間抑制含乙烯基之單體之過早之聚合作用並且包含下列之一種混合物,

(i) 以總混合物(B)為基準,0.05至4.5重量%之一種第二胺之至少一種N-煙氧基化合物,其於 α -碳原子上不帶有氫原子,及

(ii) 以總混合物(B)為基準,99.95至95.5重量%之至少一種硝基化合物。

英文發明摘要(發明之名稱:

MIXTURES CONTAINING MONOMERS AND STABILIZERS

Mixtures contain

(A) vinyl-containing monomers, and

(B) an effective amount of a mixture inhibiting the premature polymerization of the vinyl-containing monomers during the purification or distillation and containing

(i) from 0.05 to 4.5 % by weight, based on the total mixture (B), of at least one N-oxyl compound of a secondary amine which carries no hydrogen atoms on the α -carbon atoms and

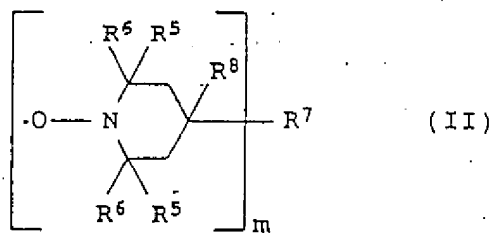
(ii) from 99.95 to 95.5 % by weight, based on the total mixture (B), of at least one nitro compound,

and a mixture (B) is used for inhibiting the premature polymerization of monomers.

六、申請專利範圍

1. 一種於含乙烯基之單體之純化或蒸餾期間抑制含乙烯基單體之過早聚合作用之組合物，其係含

(i) 0.05至4.5重量%之至少一種具式(II)N-煙氧基化合物

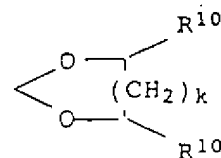
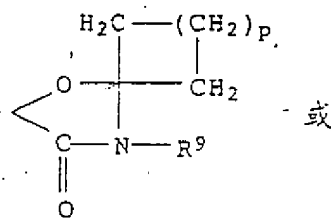
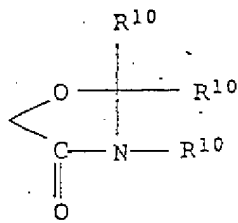


其中

R^5 及 R^6 ，彼此分別地，各自為 C_1-C_4 -烷基、或苯基或者，連同與彼等鍵結之碳原子，係一種5-或6-員飽和煙環，

R^7 係氫、羥基、胺基或經由氧或氮鍵結之一種m-價有機自由基或者，連同 R^8 ，係氧或於 R^8 項下定義之一種環結構，

R^8 係氫或 C_1-C_{12} -烷基，或連同 R^7 ，係氧或，連同 R^7 及與彼等鍵結之碳原子，形成下列之環結構



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

其中，當 R^7 連同 R^8 形成一種共同自由基時， m 係1，

R^9 係氫、 C_1-C_{12} -烷基或 $-(CH_2)_z-COOR^{10}$ ，

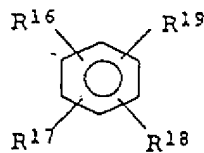
R^{10} 係相同或不同之 C_1-C_{18} -烷基自由基，

k 係0或1，

z 及 p ，彼此分別地，各自為1至12及

m 係1至100，及

(ii) 99.95至95.5重量%之至少一種具式(III)之芳族硝基化合物



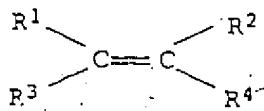
(III)

其中

R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} ，彼此分別地，各自為氫、 C_1-C_6 -烷基、鹵素或式CN、SCN、NCO、OH、 NO_2 、COOH、CHO、 SO_2H 或 SO_3H 之一種自由基，

其限制條件為至少一種之自由基 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 係硝基且該芳族環可係另外地經苯并基稠合的，且

其中，該含乙烯基之單體係具下式(Ia)



(Ia)

其中

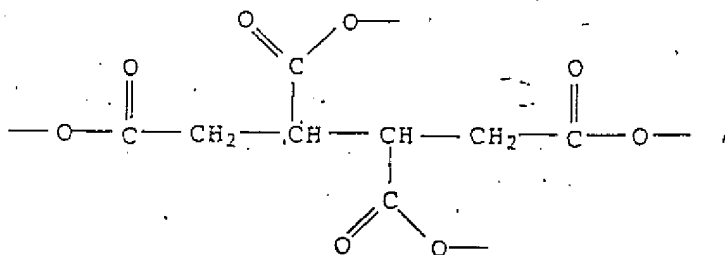
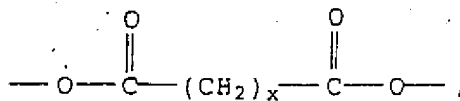
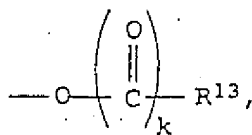
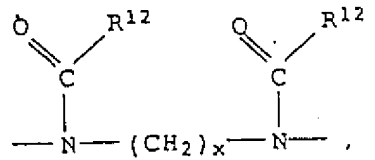
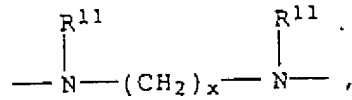
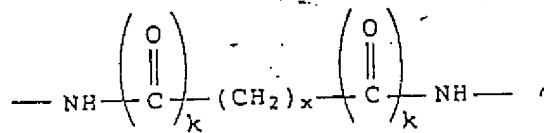
六、申請專利範圍

R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 ，彼此分別地，每種係氫、 C_1 - C_6 -烷基、 C_2 - C_6 -烯基、未經取代或經取代之芳族自由基或鹵素，其限制條件為，不超過兩種之此等自由基同時係未經取代或經取代之芳族或雜芳族自由基。

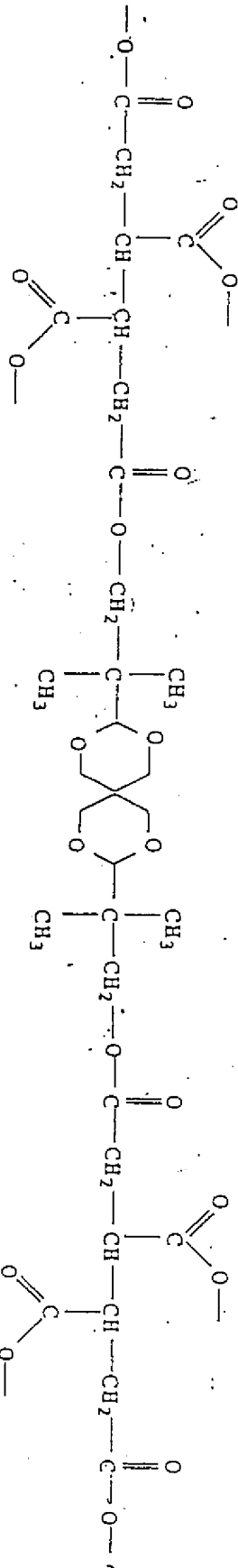
2. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其係含0.1至4.0重量%之成分(i)及99.9至96.0重量%之成分(ii)。

3. 根據申請專利範圍第1項之組合物，其中於式(II)中之 R^7 係具下列各式之一種自由基

-O(C_1 - C_4 -烷基)、



六、申請專利範圍



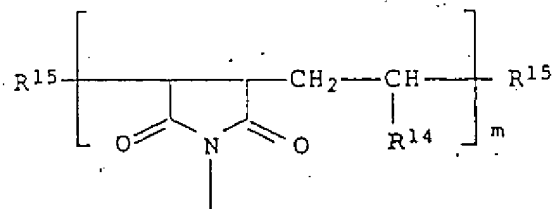
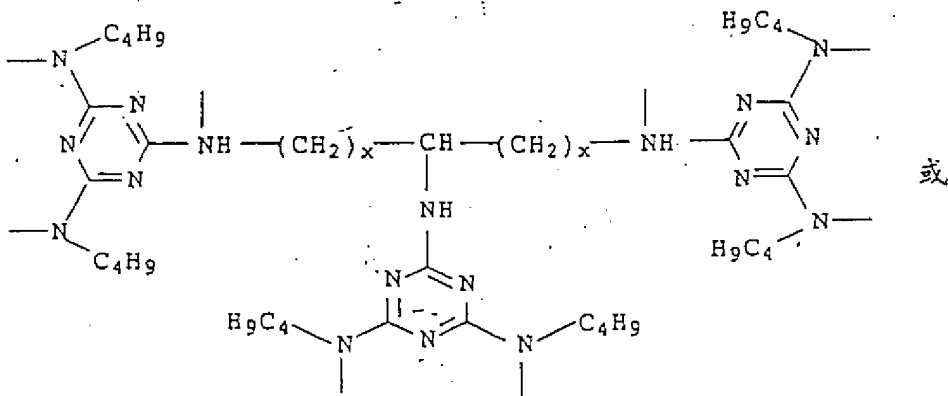
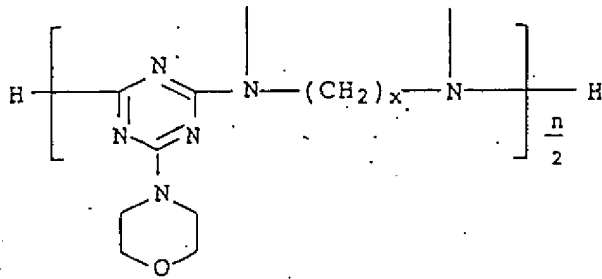
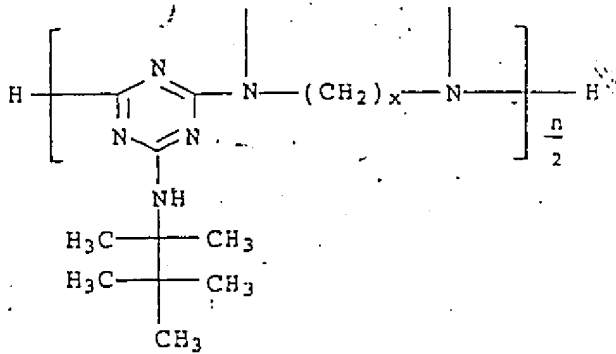
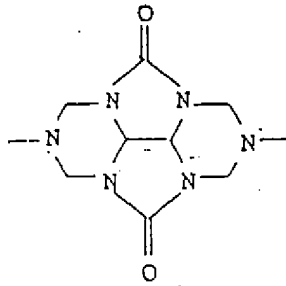
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

其中

R^{11} 係 C_1-C_{12} -烷基或 $-(CH_2)_z-COOR^{10}$ ，

R^{12} 係氫或 C_1-C_{18} -烷基，

R^{13} 係 C_1-C_{18} -烷基、乙烯基或異丙烯基，

R^{14} 係 C_8-C_{22} -烷基，

R^{15} 係氫或如於開始之單體(A)之自由基聚合作用中通常生成之一種有機自由基，

k 係 0 或 1，

x 係 1 至 12 及

n 係一種偶數 m。

4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其包含至少一種式 (III) 之芳族硝基化合物，其限制條件為至少一種之自由基 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 及 R^{19} 係硝基、一種係羥基及一種係 C_1-C_6 -烷基。
5. 根據申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之組合物，其除了成分 (i) 及 (ii) 以外，亦包含一種或一種以上選自由芳族亞硝基化合物、啡噻吡類、醌類、氫醌類及彼等之醚類、酚類及彼等之醚類、羥胺類及仲苯基二胺類所組成之群之共安定劑。
6. 一種於含乙烯基之單體之純化或蒸餾期間抑制彼等之過早聚合作用的方法，其中於純化或蒸餾之前或該期間將根據申請專利範圍第 1、2、3 或 4 項之組合物加入單體中。
7. 一種於含乙烯基之單體之純化或蒸餾期間抑制彼等之過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

早聚合作用的方法，其中於純化或蒸餾之前將根據申請專利範圍第1、2、3或4項之組合物之成分分別地以有效量加入單體中。

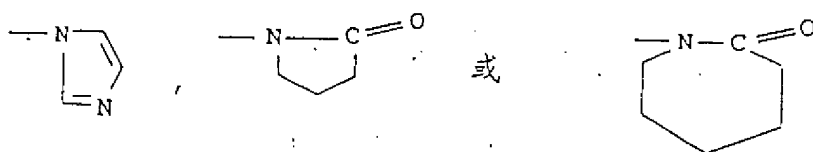
8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中成分係於不同之空間點加入。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(8)

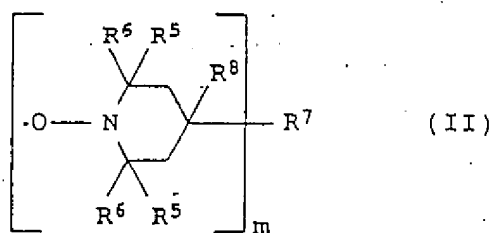
其中

Q 係氧或 $-NZ^2-$ ，
O Z^1 係 $\begin{array}{c} \parallel \\ -C- \end{array} Z^3$ ， Z^2 係氫或 C_1-C_4 -烷基或，連同 Z^3 ，係一種飽和或不飽和之 C_3 -、 C_4 或 C_5 -伸烷基鍵橋，其中一個或兩個 CH_2 基可係由 NH 、 $N(C_1-C_4\text{-烷基})$ 、 $N(C_6-C_{10}\text{-芳基})$ 或氧取代及一個或兩個 CH 基可係由 N 取代及 Z^3 係氫， C_1-C_4 -烷基或一種自由基，其，連同 Z^2 ，係一種飽和或不飽和之 C_3 -、 C_4 -或 C_5 -伸烷基鍵橋，其中一個或兩個 CH_2 基可係由 NH 、 $N(C_1-C_4\text{-烷基})$ 、 $N(C_6-C_{10}\text{-芳基})$ 或氧取代及一個或兩個 CH 基可係由 N 取代。式(Ib)之單體(A)，其係包含於新穎混合物中，可包含氧如 Q 。於此等單體中，其中 Z^1 係 C_1-C_4 -烷基(即甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、第二丁基或第三丁基)之乙烯基醚類作為新穎單體組合物之一種成分係特別適合的。倘若 Q 係 $-NZ^2-$ ，則 Z^1 較佳地係 $-CO-Z^3$ 。除了氫及陳述之 C_1-C_4 -烷基以外，其他適合之自由基 Z^3 係連同 $-NZ^2-$ 形成一種飽和或不飽和之 5-至 7-員環之自由基。此等環系統之實例係：

六、申請專利範圍

1. 一種於含乙烯基之單體之純化或蒸餾期間抑制含乙烯基單體之過早聚合作用之組合物，其係含

(i) 0.05至4.5重量%之至少一種具式(II)N-煙氧基化合物

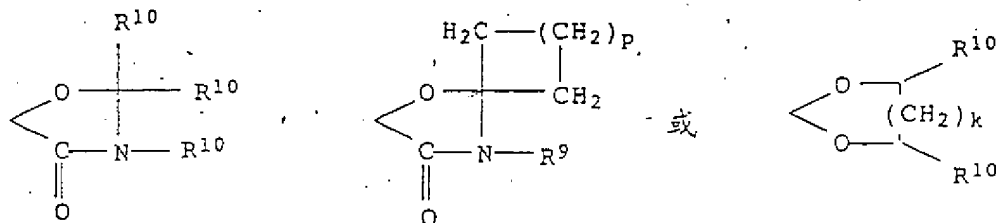


其中

R⁵及R⁶，彼此分別地，各自為C₁-C₄-烷基、或苯基或者，連同與彼等鍵結之碳原子，係一種5-或6-員飽和煙環，

R⁷係氫、羥基、胺基或經由氧或氮鍵結之一種m-價有機自由基或者，連同R⁸，係氧或於R⁸項下定義之一種環結構，

R⁸係氫或C₁-C₁₂-烷基，或連同R⁷，係氧或，連同R⁷及與彼等鍵結之碳原子，形成下列之環結構



(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂