

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C07B 63/04

[12] 发明专利说明书

C07C231/22 C07C 17/42

C07C 41/46 C07C 67/62

C07D201/18 C07D207/267

C07D223/10

[21] ZL 专利号 97192900.9

[45]授权公告日 2001年9月12日

[11]授权公告号 CN 1070831C

[22]申请日 1997.3.4

[21]申请号 97192900.9

[30]优先权

[32]1996.3.9 [33]DE [31]19609312.0

[86]国际申请 PCT/EP97/01085 1997.3.4

[87]国际公布 WO97/32833 德 1997.9.12

[85]进入国家阶段日期 1998.9.8

[73]专利权人 BASF 公司

地址 联邦德国路德维希港

[72]发明人 A·奥米勒尔 A·科赫

H·F·苏托里斯 J·杜普伊斯

M·尼斯纳

[56]参考文献

CN1139094A 1997.1.1 C07C7/20

DE4414773A 1994.11.24 C07C69/54

JP06122660A 1994.5.6 C07C233/03

JP06122660A 1994.5.6 C07C233/03

JP06122660A 1994.5.6 C07C233/03

JP08048657A 1996.2.20 C07C233/09

WO96/28311A1 1996.9.26 C07D211/94

审查员 彭见旭

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 吴大建

权利要求书 6 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稳定的单体组合物

[57]摘要

本发明描述了一种单体组合物,它含有:A)含乙烯基的单体,其中乙烯基载有选自卤素,氮,氧,硫或硅的杂原子,和 B)用作抗早期聚合稳定剂有效量的至少一种其 α 碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物。

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



权 利 要 求 书

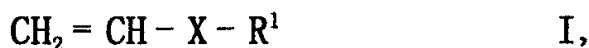
1. 一种单体组合物，该组合物含有：

A) 含乙烯基的单体，其中乙烯基载有选自卤素，氮，氧，硫或硅的杂原子，和

B) 用作抗早期聚合稳定剂有效量的至少一种其 α 碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物。

2. 权利要求 1 的单体组合物，该组合物含：

A) 通式 I 的单体：



其中：

X 为氧或 $-\text{NR}^2-$ ，

R^1 为 $-\text{C}(=\text{O})\text{R}^3$ 或 $-\text{R}^3$ ，

R^2 为氢， C_1 - C_4 -烷基或，与 R^3 一起，表示饱和或不饱和的 C_3 - C_4 -或 C_5 -亚烷基桥，其中最多两个 CH_2 基团可以被 NH ， $\text{N}(\text{C}_1$ - C_4 -烷基)， $\text{N}(\text{C}_6$ - C_{10} -芳基)或氧置换，以及最多两个 CH 基团可被 N 置换，和

R^3 为氢， C_1 - C_4 -烷基，或与 R^2 一起，表示饱和或不饱和的 C_3 - C_4 -或 C_5 -亚烷基桥基，其中最多两个 CH_2 基团可以被 NH ， $\text{N}(\text{C}_1$ - C_4 -烷基)， $\text{N}(\text{C}_6$ - C_{10} -芳基)或氧置换，以及最多两个 CH 基团可被 N 置换，

和

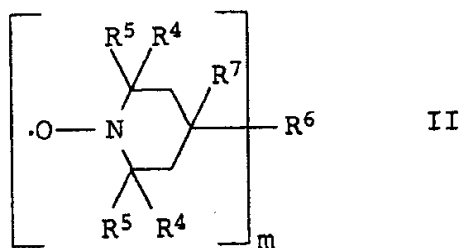
B) 用作抗早期聚合稳定剂有效量的至少一种其 α 碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物。

3. 权利要求 1 或 2 的单体组合物，该组合物含有用作单体的 N-乙烯基甲酰胺，N-乙烯基吡咯烷酮，N-乙烯基己内酰胺或 C_1 - C_4 -烷基乙烯基醚。

4. 权利要求 1 或 2 的单体组合物，该组合物含有用作单体的 N-乙烯基甲酰胺。

5. 权利要求 1 的单体组合物，该组合物含有用作单体的乙烯基氯。

6. 权利要求 1 或 2 的单体组合物, 该组合物包括用作稳定剂的通式 II 化合物或其混合物:

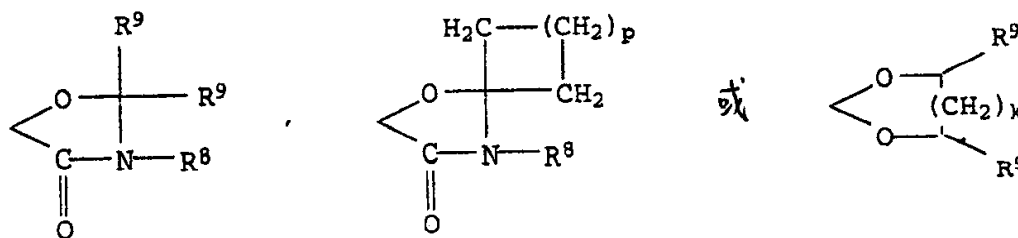


其中:

R^4, R^5 为 C_1-C_4 -烷基, 苯基, 或者与它们所键合的碳一起表示 5-或 6-元饱和烃环,

R^6 为氢, 羟基, 氨基或为通过氧或氮键合的 m -价有机基团, 或者与 R^7 一起代表氧或代表 R^7 中定义的环结构,

R^7 为氢, C_1-C_{12} -烷基, 或者与 R^6 一起代表氧, 或与 R^6 以及它们所键合的碳一起代表下列环结构:



其中, 当 R^6 与 R^7 共同形成基团时, $m = 1$.

R^8 为氢, C_1-C_{12} -烷基或 $-(CH_2)_z-COOR^9$,

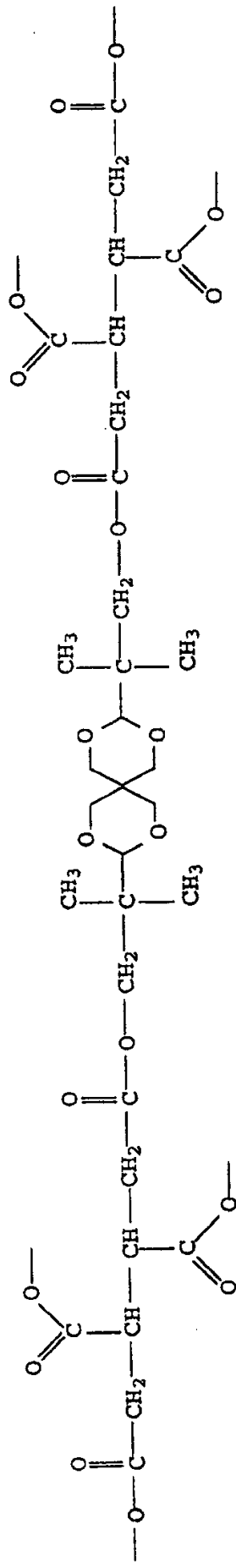
各 R^9 相同或不同, 并为 C_1-C_{18} -烷基,

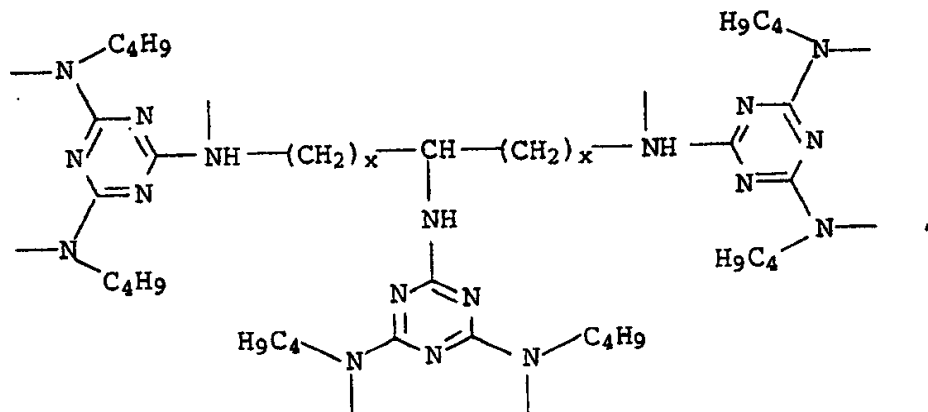
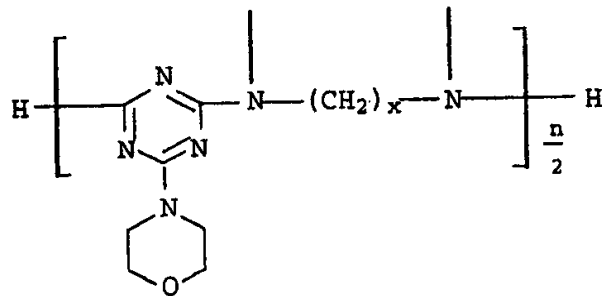
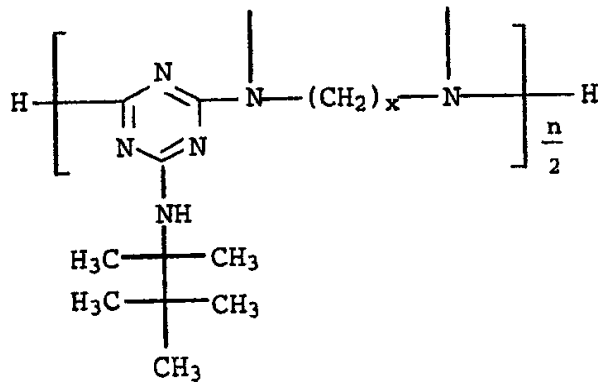
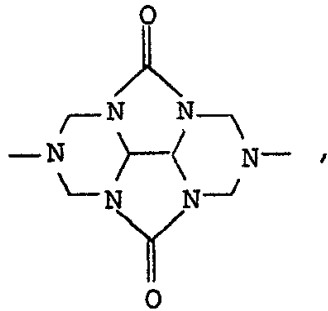
k 为 0 或 1,

z, p 为 1-12, 和

m 为 1-100.

7. 权利要求 6 的单体组合物, 其中式 II 中的 R^6 为选自下列的基团:





说明书

稳定的单体组合物

本发明涉及含有下列组分的单体组合物:

- 5 A) 含乙烯基的单体, 其中乙烯基载有选自卤素, 氮, 氧, 硫或硅的杂原子, 和
- B) 用作抗早期聚合稳定剂有效量的至少一种其 α -碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物。

10 本发明进一步涉及抑制含乙烯基的单体早期聚合的方法, 还涉及其 α 碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物作为稳定剂防止早期聚合的应用。

为防止早期聚合, 有必要向单体中加入稳定剂。业已证明, 位阻胺(如 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶)及其衍生物(包括其 N-氧化衍生物)特别适于防止游离基引发的聚合。

15 US-A 5 254 760 描述了在乙烯基芳族化合物(如苯乙烯)的蒸馏和纯化过程中, 通过加入至少一种氮氧化合物和至少一种芳族硝基化合物, 可以稳定所述乙烯基芳族化合物, 但其中存在着痕量氮氧化合物进入精制单体中的危险性。然而, 即使是痕量氮氧化合物也能干扰后续聚合作用, 它们使得聚合延迟发生, 链的断裂难以控制,

20 从而只得到重现性差和链长较短的聚合物。Mardare 等人在 Polym. Prep. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Sci.) 35 (1), 778 (1994) 中提到了这些不良作用。

为稳定杂取代的乙烯基化合物如 N-乙烯基甲酰胺或 N-乙烯基吡咯烷酮, 在其蒸馏和纯化过程中, 以前使用过例如苯二胺衍生物(US-5

25 396 005), fullerenes (DE-A 44 14 773) 或 2, 6-二叔丁基-对甲苯酚(DE-A 43 28 950), 但这些稳定剂的效力不能令人满意。

因此, 本发明的目的是发现一种含有杂取代乙烯基化合物和合适稳定剂的单体组合物, 它们显示出改进的抗早期聚合稳定性, 而且实际上对随后的单体靶向聚合也无不良作用。

30 我们现已发现, 本发明的这一目的可通过本文开头所述的单体组合物实现。

杂取代乙烯基单体优选在乙烯基上载有作为杂原子的卤素, 氧,

氮或硫。

合适的杂取代乙烯基单体包括例如乙烯基卤（如乙烯基氯），羧酸的乙烯基酯（如乙酸乙烯酯，丙酸乙烯酯或丁酸乙烯酯），乙烯基醚（如甲基乙烯基醚，乙基乙烯基醚或丁基乙烯基醚），乙烯基硫醚，乙烯基
5 吡啶，乙烯基吡咯烷酮，乙烯基邻苯二甲酰亚胺，乙烯基异氰酸酯，
乙烯基己内酰胺，乙烯基咪唑，乙烯基甲酰胺，乙烯基磺酸和乙烯基
硅烷（如乙烯基三乙酰氧基硅烷，乙烯基三氯硅烷或乙烯基三甲氧基
硅烷）。

优选的单体组合物含有：

10 A) 通式 I 的单体：



其中：

15 X 为氧或 $-\text{NR}^2-$ ，

R¹ 为 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{R}^3 \end{array}$ 或 $-\text{R}^3$ ，

R² 为氢，C₁-C₄-烷基或，与 R³ 一起，表示饱和或不饱和的 C₃-，
C₄- 或 C₅- 亚烷基桥，其中最多两个 CH₂ 基团可以被 NH，N(C₁-C₄-
20 烷基)，N(C₆-C₁₀-芳基)或氧置换，以及最多两个 CH 基团可被 N 置
换，和

R³ 为氢，C₁-C₄-烷基，或与 R² 一起，表示饱和或不饱和的 C₃-，
C₄- 或 C₅- 亚烷基桥基，其中最多两个 CH₂ 基团可以被 NH，N(C₁-C₄-
25 烷基)，N(C₆-C₁₀-芳基)或氧置换，以及最多两个 CH 基团可被 N 置
换，

和

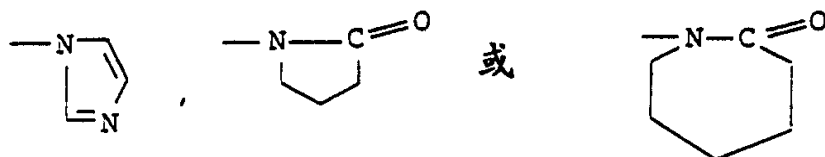
B) 用作抗早期聚合稳定剂有效量的至少一种其α碳原子上不载有
氢的仲胺 N-氧化物。

本发明混合物中存在的通式 I 单体 (A) 可以含有氧作为变量 X。特
30 别适于用作新单体组合物组分的这类单体包括乙烯基醚，其中 R¹ 为 C₁
- C₄- 烷基，即甲基，乙基，正丙基，异丙基，正丁基，异丁基，仲丁
基或叔丁基。

如果变量 X 为 $-NR^2-$ ，则 R^1 优选为 $-CO-R^3$ 。

合适的 R^3 基团除氢和所述的 C_1-C_4 -烷基外，还包括与 $-NR^2-$ 一起形成的饱和或不饱和 5-至 7-元环的基团，例如：

5



特别包括 N-吡咯烷酮基和 N-己内酰胺基。

10

本发明组合物中的优选单体为 N-乙烯基甲酰胺，N-乙烯基-2-吡咯烷酮，N-乙烯基- ϵ -己内酰胺以及上文所述的 C_1-C_4 -烷基乙烯基醚。

这些单体中特别优选 N-乙烯基甲酰胺。

15

作为稳定剂 (B)，新单体组合物含有至少一种其 α 碳原子上不载有氢的仲胺 N-氧化物，这些化合物可以游离形式或以盐形式存在。

合适的胺 N-氧化物例如具有下述结构：

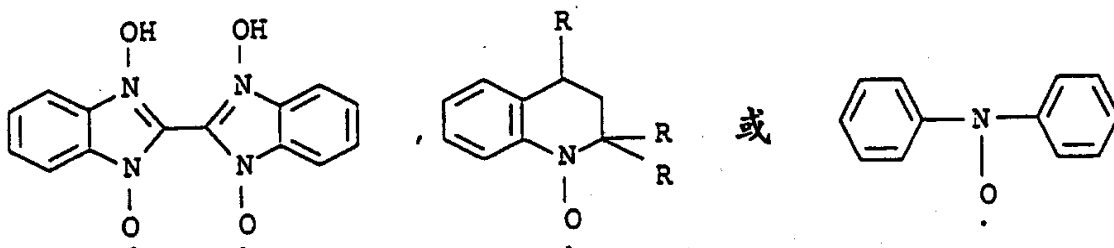
20



其中各 R 相同或不同并为烷基，环烷基，芳烷基或芳基，所述 R 基团还可以成对地连接形成环系，Y 为形成 5-或 6-元环所必需的基团。R 为例如 C_1-C_{20} -烷基，特别是 C_1-C_8 -烷基， C_5 -或 C_6 -环烷基，
25 苄基或苯基。Y 为例如亚烷基 $-(CH_2)_2-$ 或 $-(CH_2)_3-$ 。

此外，具有诸如下列结构的 N-氧化物也是适宜的：

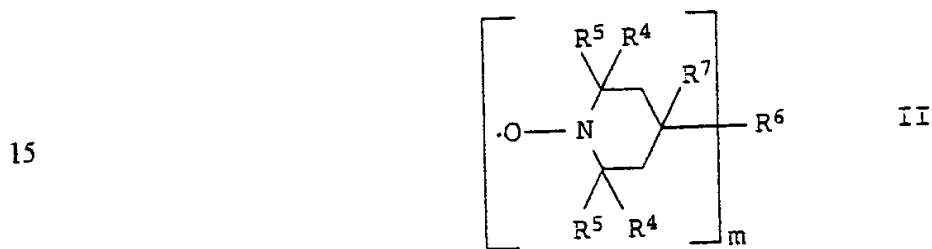
30



其中芳族环各自可进一步载有 1-3 个惰性取代基，如 C₁-C₄-烷基，C₁-C₄-烷氧基或氟基。

5 优选使用位阻环胺衍生物，例如环上可含有另外的诸如氮，氧或硫之类杂原子的哌啶或吡咯烷化合物，而且该杂原子不与位阻胺氮邻接。位阻由与胺氮邻接的两个位置上的取代基造成，适宜的取代基为置换α-CH₂基团上的所有 4 个氢的烃基。这类取代基的具体实例包括苯基，C₃-C₆-环烷基，苄基，尤其是 C₁-C₆-烷基，其中键合在同一α碳上的烷基还可以一起连接成 5-或 6-元环。特别优选下面 R⁴ 和 R⁵ 10 中详细列举的基团。优选使用的位阻胺 N-氧化物为 2, 2, 6, 6-四烷基哌啶衍生物。

本发明单体组合物中的 N-氧化化合物优选为通式 II 化合物：

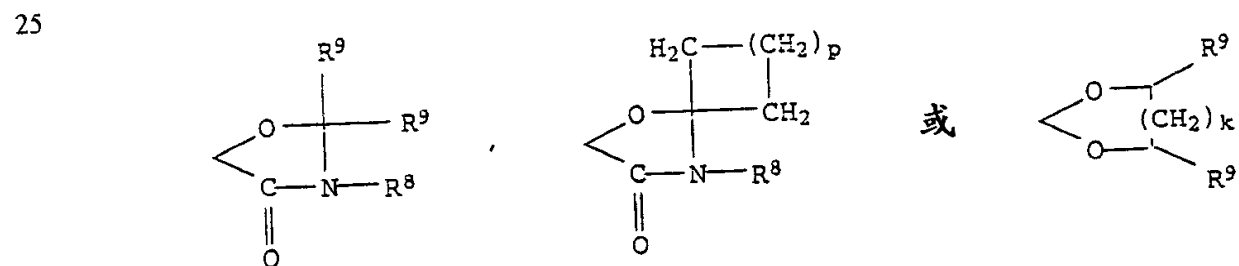


其中：

20 R⁴, R⁵ 为 C₁-C₄-烷基，苯基，或者与它们所键合的碳一起表示 5-或 6-元饱和烃环，

R⁶ 为氢，羟基，氨基或为通过氧或氮键合的 m-价有机基团，或者与 R⁷ 一起代表氧或 R⁷ 中定义的环结构，

R⁷ 为氢，C₁-C₁₂-烷基，或者与 R⁶ 一起代表氧，或与 R⁶ 以及它们所键合的碳一起代表下述环结构：



30 其中，当 R⁶ 与 R⁷ 共同形成基团时，m = 1。

R⁸ 为氢，C₁-C₁₂-烷基或 -(CH₂)_z-COOR⁹，

各 R^9 相同或不同, 并为 $C_1 - C_{18}$ -烷基,

k 为 0 或 1,

z, p 为 1-12, 和

m 为 1-100.

5 R^4 和 R^5 可以为例如对 R^1 所述的 $C_1 - C_4$ -烷基, 或者它们可一起形成 1, 4-亚丁基或 1, 5-亚戊基. 优选 R^4 和 R^5 为甲基.

10 R^7 的合适实例为氢, 上述 $C_1 - C_4$ -烷基, 还包括戊基, 仲戊基, 叔戊基, 新戊基, 己基, 2-甲基戊基, 庚基, 2-甲基己基, 辛基, 异辛基, 2-乙基己基, 壬基, 2-甲基壬基, 异壬基, 2-甲基辛基, 癸基, 异癸基, 2-甲基壬基, 十一烷基, 异十一烷基, 十二烷基和异十二烷基, (异辛基, 异壬基和异癸基为俗名, 它们衍生自通过羰基合成法得到的羰基化合物, 这部分内容参见 Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A1, p. 290-293, 和 Vol. A10, p. 284 和 285).

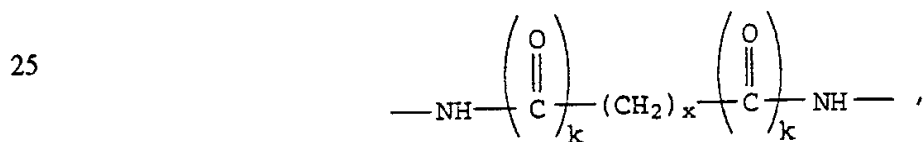
15 p 优选 6-12, 特别优选 9.

z 优选 1-4, 特别优选 2.

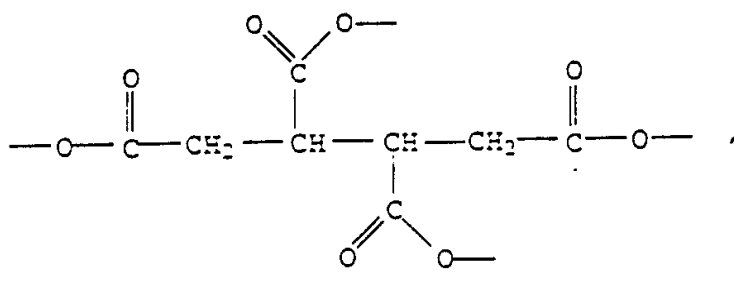
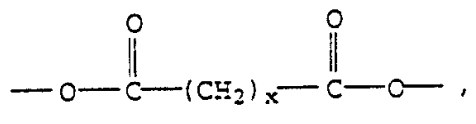
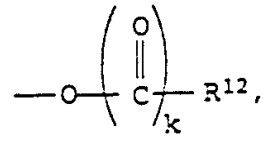
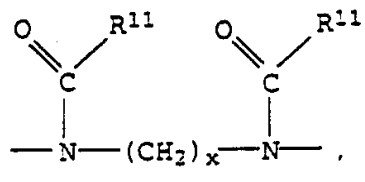
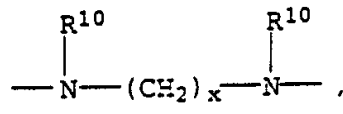
合适的 R^8 的实例除氢外还包括上述 $C_1 - C_{12}$ -烷基. 优选 R^8 为氢, $C_1 - C_4$ -烷基或 $(CH_2)_z - COO(C_1 - C_6$ -烷基); 特别优选 $-CH_2 - CH_2 - COO(CH_2)_{11} - CH_3$ 和 $-CH_2 - CH_2 - COO(CH_2)_{13} - CH_3$.

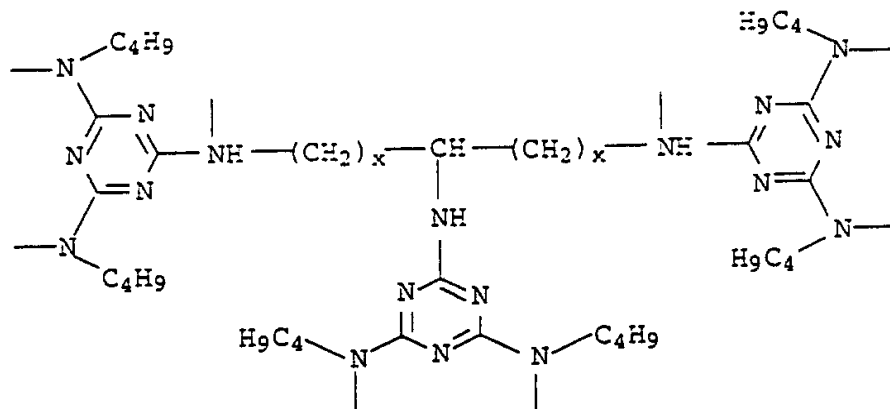
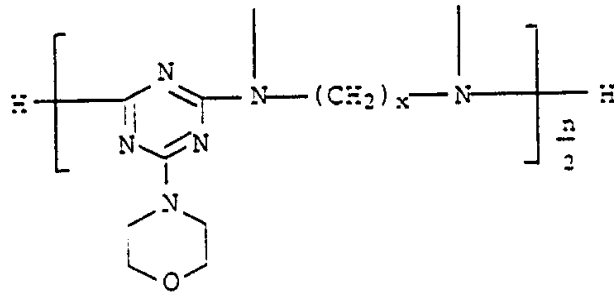
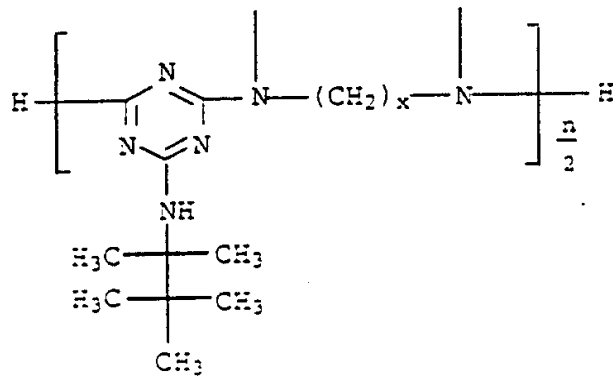
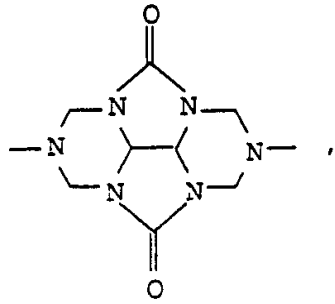
20 R^9 可以为例如上述 $C_1 - C_{12}$ -烷基中的任一基团, 或者为十三烷基, 异十三烷基, 十四烷基, 十五烷基, 十六烷基, 十七烷基或十八烷基. 优选十二烷基和十六烷基.

优选的 R^6 基团的实例为下列 m -价基团:



SECRET





1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶,

1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-醇,

1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-酮,

乙酸 1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯,

5 2-乙基己酸 1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯,

硬脂酸 1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯,

苯甲酸 1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基酯,

(4-叔丁基) 苯甲酸 1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基

酯,

10 琥珀酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

己二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

癸二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

正丁基丙二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯,

15 邻苯二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

间苯二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

对苯二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)酯,

六氢对苯二酸双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)

酯,

20 N, N'-双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己二酰

胺,

N-(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺,

N-(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀

酰亚胺,

25 2, 4, 6-三-[N-丁基-N-(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌

啶-4-基)]-s-三嗪,

4, 4'-亚乙基-双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-3-酮)

和

亚磷酸三-(2, 2, 6, 6-四甲基-1-氧化哌啶-4-基)酯。

30 所述氮氧化化合物可通过氧化如用过氧化氢氧化相应的哌啶化合

物制备。有关这种氧化的详细内容见例如早期德国专利申请 195 101

84.7 中所述。其 α -碳上无氢的仲胺(如哌啶化合物)及其制备通常

为已知的。

由于氧化反应并非总是完全进行，因而本发明单体组合物中还可能存在有用作起始化合物的吡啶化合物和部分氧化中间体。

特别适宜的单体组合物中除所述氮氧化化合物外，还另外包含一种或多种用作稳定作用的芳族亚硝基或硝基化合物。

可使用的芳族硝基化合物的实例包括 1, 3-二硝基苯, 1, 4-二硝基苯, 2, 6-二硝基-4-甲基苯酚, 2-硝基-4-甲基苯酚, 2, 4, 6-三硝基苯酚, 2, 4-二硝基-1-萘酚, 2, 4-二硝基-6-甲基苯酚, 2, 4-二硝基氯苯, 2, 4-二硝基苯酚, 2, 4-二硝基-6-仲丁基苯酚, 4-氟基-2-硝基苯酚, 3-碘-4-氟基-5-硝基苯酚, 特别优选 2, 6-二硝基-4-甲基苯酚, 2-硝基-4-甲基苯酚, 2, 4-二硝基-6-仲丁基苯酚或 2, 4-二硝基-6-甲基苯酚。

适宜的芳族亚硝基化合物包括例如, 对-亚硝基苯酚, 对-亚硝基-邻-甲基苯酚和对-亚硝基-N, N'-二乙基苯胺。

另外, 取代苯酚也可以加到单体组合物中用作助稳定剂, 例如下列取代苯酚: 4-叔丁基儿茶酚, 甲氧基氢醌, 2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚, β -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸正十八烷醇酯, 1, 1, 3-三-(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷, 1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-三-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯, 异氰脲酸 1, 3, 5-三-(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)酯, 异氰脲酸 1, 3, 5-三- $[\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧基乙基]酯, 异氰脲酸 1, 3, 5-三-(2, 6-二叔丁基-3-羟基-4-叔丁基苯基)酯和四- $[\beta$ -(3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸季戊四醇酯]。

此外, 本发明的新单体组合物还可以包括一种或多种选自吩噻嗪类, 醌类, 羟胺类或苯二胺类的助稳定剂。

为稳定本发明的单体组合物, 这些组合物一般含有 0.0002-5, 优选 0.0005-0.5wt.%的氮氧化化合物[按单体组合物总重量计]。

稳定剂在较宽的温度范围内都显示有稳定作用, 不仅在-50至+50℃的常规贮存温度下具有活性, 而且在高温例如在蒸馏单体所用温度下也具有活性。稳定过程中的压力范围同样也不重要。稳定剂不仅可以在常压下作用, 而且还可以在减压(例如在蒸馏过程中有时采用的低压)下进行。

本发明抑制单体早期聚合的方法不仅可用于单体的制备、蒸馏或纯化过程中，而且还可以用于它们的贮存和运输。

实施例

在 N, N'-双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N, N'-二甲酰基-1, 6-二氨基己烷存在下贮存 N-乙烯基甲酰胺

将乙烯基甲酰胺和 0.05 wt.% 的 N, N'-双(1-氧化-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶-4-基)-N, N'-二甲酰基-1, 6-二氨基己烷(按组合物总重量计)的单体组合物在 40℃ 下贮存。经历表中所述的时间后，取出样品，采用碘量滴定法测定乙烯基甲酰胺的含量。所测得的碘值列在下表内，作为乙烯基甲酰胺相应含量的尺度。

贮存时间 [天]	无稳定剂存在 情况下的碘值	有稳定剂存在 情况下的碘值
0	98.8	98.2
20	89.9	92.8
41	80.5	87.5
62	71.5	81.2
83	62.5	75.7