



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201202192 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100118905

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 30 日

(51)Int. Cl.：

C07C7/20 (2006.01)

C07C49/647 (2006.01)

C07C39/06 (2006.01)

C07B63/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/06/03

美國

12/793,226

(71)申請人：奇異電器公司(美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)

美國

(72)發明人：雷伊 維諾德 可瑪 RAI, VINOD KUMAR (IN)；艾爾丁 雪瑞夫 ELDIN, SHERIF

(US)；金 瑪莉 KING, MARY (CA)；林克 約翰 LINK, JOHN (US)；蘇巴哈

亞拉賈薩密 A SUBBIAH, ALAGARSAMY A. (IN)；哈倫頓 H 凱利

HERRINGTON, H. KEELY (US)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 16 頁

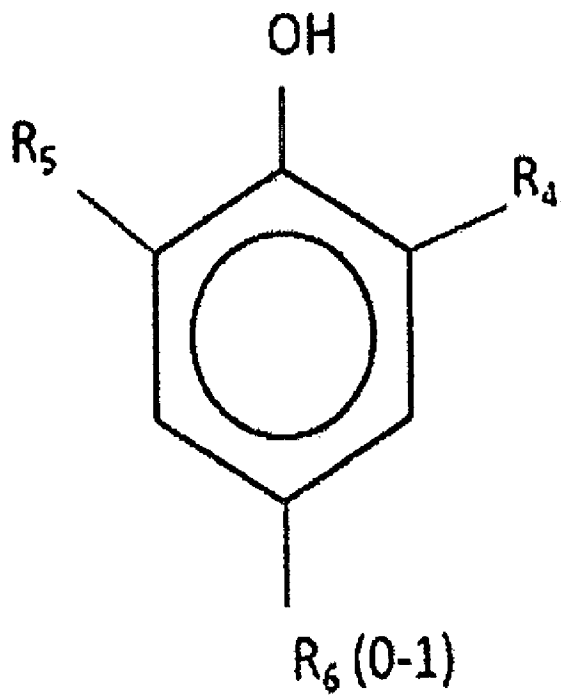
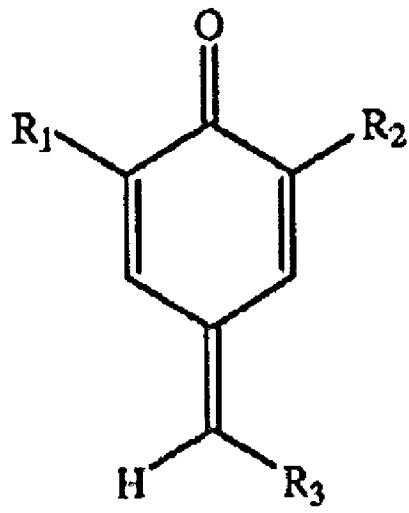
(54)名稱

抑制乙烯基芳香族單體聚合之方法及組合物

METHODS AND COMPOSITIONS FOR INHIBITING VINYL AROMATIC MONOMER
POLYMERIZATION

(57)摘要

本發明提供於乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯單體)之高溫處理期間或於含聚合物產品之儲存或運送期間抑制其聚合之方法及組合物。該等組合物包括甲基化醌衍生物 A)與苯酚化合物 B)之組合。該等方法包括將約 1 至 10,000 ppm(每百萬份份單體)之該組合添加至含單體介質中。





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201202192 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 01 月 16 日

(21)申請案號：100118905 (22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 05 月 30 日
(51)Int. Cl. : C07C7/20 (2006.01) C07C49/647 (2006.01)
C07C39/06 (2006.01) C07B63/04 (2006.01)
(30)優先權：2010/06/03 美國 12/793,226
(71)申請人：奇異電器公司(美國) GENERAL ELECTRIC COMPANY (US)
美國
(72)發明人：雷伊 維諾德 可瑪 RAI, VINOD KUMAR (IN)；艾爾丁 雪瑞夫 ELDIN, SHERIF
(US)；金 瑪莉 KING, MARY (CA)；林克 約翰 LINK, JOHN (US)；蘇巴哈
亞拉賈薩密 A SUBBIAH, ALAGARSAMY A. (IN)；哈倫頓 H 凱利
HERRINGTON, H. KEELY (US)
(74)代理人：陳長文
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：16 項 圖式數：0 共 16 頁

(54)名稱

抑制乙烯基芳香族單體聚合之方法及組合物

METHODS AND COMPOSITIONS FOR INHIBITING VINYL AROMATIC MONOMER
POLYMERIZATION

(57)摘要

本發明提供於乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯單體)之高溫處理期間或於含聚合物產品之儲存或運送期間抑制其聚合之方法及組合物。該等組合物包括甲基化醌衍生物 A)與苯酚化合物 B)之組合。該等方法包括將約 1 至 10,000 ppm(每百萬份份單體)之該組合添加至含單體介質中。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於在諸如單體製備之製程及純化期間及在包含該等單體之產品之儲存及運送期間抑制乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯單體)之不期望聚合之方法及組合物。

【先前技術】

聚苯乙烯為一種具有許多期望特徵之熱塑性塑料。其係清澈、透明、易著色及易製造的。苯乙烯聚合物之家族包括聚苯乙烯本身、苯乙烯與其他乙烯基單體之共聚物、苯乙烯之衍生物之聚合物及聚苯乙烯及含苯乙烯共聚物與彈性體之混合物。

多年來，以ABS(丙烯腈，丁二烯-苯乙烯)樹脂作為耐久、耐溫及耐溶劑彈性體一直享有極大之商業流行性。另一方面，苯乙烯塑料通常係用於與家用器皿及玩具、照明器具之器具製造及與建構材料相關之包括發泡體及薄膜、塗層之包裝。

習知苯乙烯單體在加熱或曝露於光時極易發生聚合。熱聚合極其快速。事實上，聚合反應係隨溫度增加而增加。該聚合在苯乙烯單體之製造、處理、處置、儲存及使用之許多階段中為非所要的。

用於製備苯乙烯之常見工業方法包括多種純化製程(包括蒸餾)以移除雜質。不幸地，於高溫下進行之純化操作會導致不期望聚合之速率增加。於單體純化製程期間，聚合(諸如熱聚合)不但會導致期望單體終產物之損失，而且

會引起因聚合物生成或聚結於製程設備上所導致之生產效率降低。在需要熱量之操作中，此種聚結對於傳熱效率具有不利影響。

【發明內容】

根據本發明之態樣，提供一種抑制乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯單體，即乙苯)聚合之方法。該方法包括將聚合抑制有效量之組合處理劑添加至該單體介質中。該組合處理劑包含(A)甲基化醌衍生物及(B)苯酚化合物。基於1,000,000份單體計，使總計約1至10,000 ppm之(A)及(B)與必需之乙烯基芳香族單體接觸。在本發明之其他態樣中，該方法可包括加熱該單體之步驟，及在本發明之另一態樣中，該單體可經蒸餾以移除其中之雜質。

在本發明之另一態樣中，提供一種乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其包含液體載劑及溶解或分散於其中之(A)甲基化醌衍生物及(B)苯酚化合物。

在另一實施例中，該甲基化醌衍生物為2,6-二-第三丁基-4-亞苄基-環己-2,5-二烯酮。

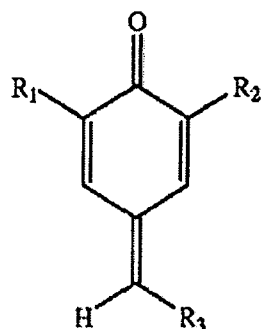
在本發明之另一態樣中，該苯酚化合物(B)為2,6-二-第三丁基苯酚。

在另一例示性實施例中，提供一種諸如非極性有機溶劑之液體載劑，其中溶解或分散有組合處理劑(A)與(B)。

【實施方式】

根據本發明，結合利用甲基化醌衍生物A)及苯酚化合物B)兩者來抑制乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯)聚合。

甲基化醌衍生物一般具有下式：



其中：

R_1 與 R_2 獨立地為H、 C_4 - C_{18} 烷基； C_5 - C_{12} 環烷基；或 C_7 - C_{15} 苯基烷基。

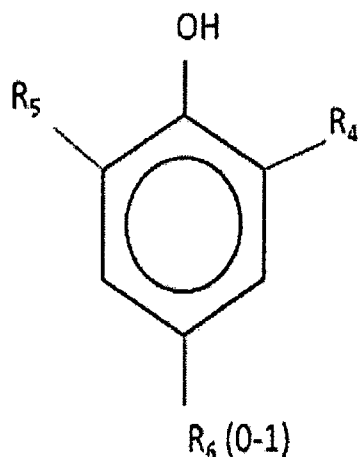
較佳地， R_1 與 R_2 為第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基、 α -甲基苄基或 α,α -二甲基苄基；其中第三丁基、第三戊基或第三辛基為最佳。

R_3 較佳為芳基或經 C_1 - C_6 烷基、烷氧基、羥基、硝基、胺基、羧基取代之芳基或其混合物。

用於製備該等化合物之方式可見於美國專利案第4,032,547號，該案之全文係以引用的方式併入本文中。

較佳地，該甲基化醌衍生物為2,6-二-第三丁基-4-亞苄基-環己-2,5-二烯酮。

可使用之苯酚化合物B)一般具有下式：



其中 R_4 與 R_5 可相同或不同且係選自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{30} 烷芳基及經取代之 C_1 - C_{30} 烷芳基，當 R_6 存在時，係選自 C_1 - C_{20} 烷基、硫酚、經取代之硫酚、 C_1 - C_{40} 烷酸酯、 C_1 - C_{30} 烷芳基、經取代之 C_1 - C_{30} 烷芳基、 C_1 - C_6 烷基胺基、 C_1 - C_6 烷氧基、胺、多核芳基及經取代之多核芳基。

目前，較佳之苯酚B)化合物為2,6-二-第三丁基苯酚。例示性苯酚包括2,6-二丙基苯酚、2,6-二乙基苯酚及2,6-二甲基苯酚。亦提及之實例為根據上式之受阻酚，其中 R_4 、 R_5 及 R_6 均存在。其等包括：

2,6-二-第三丁基-4-甲基酚

4,4'-硫代雙-(6-第三丁基-2-甲基酚)

3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸十八烷酯

4,4'-亞甲基雙(2,6-二-第三丁基酚)

1,3,5-三甲基-2,4,6-叁(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)苯

2,6-二-第三丁基- α -二甲基胺基-對甲酚

2,6-二-第三丁基-4-第二丁基酚

2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-第三丁基酚)

2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-第三丁基酚)

2,2'-亞甲基雙(6-(1-甲基環己基)-對甲酚)；及

2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-環己基酚)

於處理條件下，本發明之組合物有效地抑制乙烯基芳香族單體聚合。該等處理條件包括(但不限於)製備、純化、蒸餾及真空蒸餾製程。

例如，苯乙烯一般係於介於 95°C 與 125°C 之間之溫度下

進行處理。於該溫度範圍內，本發明之組合物可有效地抑制苯乙烯聚合。

藉由本發明組合物處理之乙烯基芳香族單體包括(但不限於)苯乙烯、溴苯乙烯、二乙烯苯及 α -甲基苯乙烯。本發明之組合物對抑制苯乙烯單體聚合尤其有效。

用於本發明方法中之甲基化醌衍生物A)及酚系化合物B)之總量為足以抑制乙烯基芳香族單體聚合之量。該量將根據處理乙烯基芳香族單體之條件、系統中之污染物及系統之溫度改變。於較高之處理溫度及較高度之單體污染下，需要較大量之抑制組合物。

對於本發明之目的，術語「抑制有效量」為有效地抑制乙烯基芳香族單體聚合之該量。較佳地，該量係介於每1,000,000份單體總計約1份至約10,000份之甲基化醌衍生物與酚系化合物之範圍內。最佳地，該量將係介於約1至1,000份/1,000,000份單體範圍內。

因此，在相當的處理水平下測定時，相較於藉由使用任一種化合物本身所獲得者，可製得更有效之乙烯基芳香族單體聚合抑制處理劑。組分間之該協同或增強活性使得該等組分中各者之濃度可降低，及尤其在較高溫度下，可使所需聚合抑制劑之總量減少同時仍達到相當程度之聚合抑制作用。

因此，甲基化醌衍生物對酚系化合物之重量比一般係介於約90:10至約10:90範圍內。最佳為約70:30之重量比。

可在處理系統之任何點處藉由任何習知方法以不同及個

別組分或以組分之組合將本發明之組合物引入乙烯基芳香族單體中。

可使用適宜之液體載劑或溶劑以分散液或以溶液將本發明之組合物添加至乙烯基芳香族單體中。可使用與該組合物之個別組分及待處理之該乙烯基芳香族單體相容之任何溶劑。通常需要將抑制劑溶解於單體中，於其中添加抑制劑以避免將額外雜質引入該單體中。例示性液體載劑包括非極性有機溶劑，諸如重芳香族石腦油及二甲苯。

本發明之方法可控制歸因於或因單體之聚合所導致之處理設備(諸如用於苯乙烯單體之分離及純化製程之設備)之結垢。本發明可用作於苯乙烯單體(即乙基苯)之製備及處理(即，利用熱)期間所使用之處理抑制劑及用作與苯乙烯單體組合以抑制於儲存及處置期間發生聚合之產品抑制劑。

現將結合以下實例描述本發明，該等實例應視為例示本發明而不應認為係以任何方式限制本發明。

實例

利用以下程序藉由比較聚合物之形成來評定QM(甲基化醌)與2,6-二-第三丁基苯酚之組合處理對115至120°C下之苯乙烯熱聚合之效應。

將110 ml之苯乙烯與一或多種候選聚合抑制劑([600 ppm(w/v)])加入配備Ar進氣口、水冷式冷凝器及採樣出口之250 ml RB燒瓶中。利用氬氣吹拂該燒瓶10分鐘。然後將該燒瓶浸入經恆溫調節於115至120°C之油浴中，且在Ar

連續吹拂下加熱。一旦溫度達到115°C，即刻啟動碼錶且將此時間視為時間零(0)。在4小時內，以不同的時間間隔自該燒瓶移取約5 ml樣本，繼而在傾入至約40 ml甲醇中以沉澱出苯乙烯聚合物之前進行準確測定。利用在使用之前經預先稱重之氣體膜濾器過濾經沉澱之聚苯乙烯。於100°C下乾燥該聚合物並稱重。

苯乙烯聚合結果示於表I中。

表I：對於約600 ppm之所得延遲劑劑量與不同的2,6-二-第三丁基苯酚(DTBP)與QM之比率，於115至120°C下之聚苯乙烯生成量成時間之函數。

時間 (分鐘)	聚合物重量(mg)						
	QM (純) 600 ppm	QM+2,6- DTBP (569.3 ppm: 31.68 ppm)	QM+2,6- DTBP (479.98 ppm: 119.07 ppm)	QM+2,6- DTBP (450.24 ppm: 149.94 ppm)	QM+2,6- DTBP (420.22 ppm: 180.45 ppm)	QM+2,6- DTBP (387.3 ppm: 210.78 ppm)	QM+2,6- DTBP (300.07 ppm: 298.71 ppm)
60	19.58	15.80	12.60	10.1	6.8	13.60	16.20
120	42.85	34.90	24.80	23.2	15.0	29.00	34.50
180	70.75	59.00	41.10	40.1	26.4	50.30	58.60
240	105.85	89.20	60.60	60.5	40.0	76.20	90.30
QM (%)	100.00	94.73	80.12	75.02	69.96	64.76	50.11
2,6- DTBP (%)	0.00	5.27	19.88	24.98	30.04	35.24	49.89

儘管吾人已於本文中展示及描述本發明之一些實施例，然其等亦意欲涵蓋其中之可在不脫離如隨附申請專利範圍中所界定之本發明之精神及範圍下實施之任何變化或修改。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100118905

※申請日：100.5.30

※IPC 分類：~~C07B, C09K~~

一、發明名稱：(中文/英文)

抑制乙烯基芳香族單體聚合之方法及組合物

~~C07C 7/50~~ (2006.01)

~~4P/647~~ (2006.01)

~~3P/66~~ (2006.01)

~~C07B 63/4~~ (2006.01)

METHODS AND COMPOSITIONS FOR INHIBITING VINYL
AROMATIC MONOMER POLYMERIZATION

二、中文發明摘要：

本發明提供於乙烯基芳香族單體(諸如苯乙烯單體)之高溫處理期間或於含聚合物產品之儲存或運送期間抑制其聚合之方法及組合物。該等組合物包括甲基化醌衍生物A)與苯酚化合物B)之組合。該等方法包括將約1至10,000 ppm(每百萬份份單體)之該組合添加至含單體介質中。

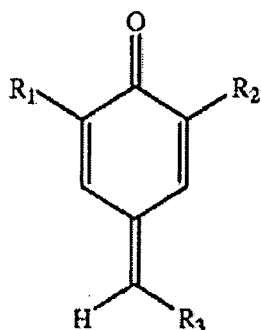
三、英文發明摘要：

Methods and compositions are provided for inhibiting the polymerization of a vinyl aromatic monomer, such as styrene monomer, during elevated temperature processing thereof or during storage or shipment of polymer containing product. The compositions comprise a combination of a quinone methide derivative A) and a phenol compound B). The methods comprise adding from about 1-10,000 ppm of the combination to the monomer containing medium, per one million parts of the monomer.

七、申請專利範圍：

1. 一種抑制乙烯基芳香族單體聚合之方法，其包括將聚合抑制有效量之包含以下之化合物添加至該單體：

(A)具有下式之甲基化醌衍生物

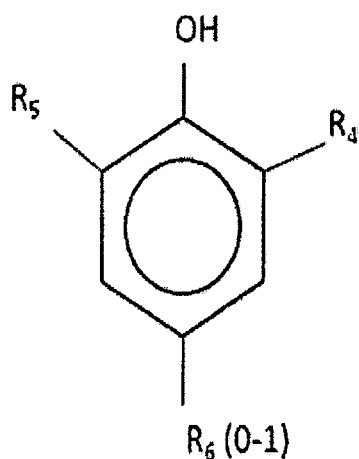


其中：

R_1 與 R_2 獨立地為H、 C_4 - C_{18} 烷基； C_5 - C_{12} 環烷基；或 C_7 - C_{15} 苯基烷基，及

R_3 為芳基或經 C_1 - C_6 烷基、烷氧基、羥基、硝基、胺基、羧基取代之芳基或其混合物；及

(B)具有下式之苯酚化合物

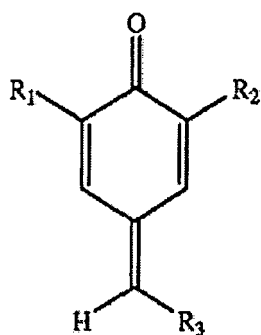


其中 R_4 與 R_5 可相同或不同且係選自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{30} 烷芳基及經取代之 C_1 - C_{30} 烷芳基；當 R_6 存在時，係選自 C_1 -

C₂₀烷基、硫酚、經取代之硫酚、C₁-C₄₀烷酸酯、C₁-C₃₀烷芳基、經取代之C₁-C₃₀烷芳基、C₁-C₆烷基胺基、C₁-C₆烷氧基、胺、多核芳基及經取代之多核芳基。

2. 如請求項1之方法，其中A對B之重量比為約90:10至約10:90。
3. 如請求項2之方法，其中該甲基化醌衍生物A)為2,6-二-第三丁基-4-亞苳基-環己-2,5-二烯酮。
4. 如請求項3之方法，其中該苯酚化合物B)為2,6-二-第三丁基苯酚。
5. 如請求項4之方法，其中，基於1,000,000份之該乙烯基芳香族單體，使總計約1至10,000 ppm之A及B與該乙烯基芳香族單體接觸。
6. 如請求項5之方法，其中該乙烯基芳香族單體包括苯乙烯單體。
7. 如請求項5之方法，其中A：B之重量比為約70:30。
8. 如請求項7之方法，其進一步包括加熱該苯乙烯單體之步驟。
9. 如請求項7之方法，其進一步包括蒸餾該苯乙烯單體以移除其中雜質之步驟。
10. 一種乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其包含液體載劑及溶解或分散於其中之以下物質：

(A)具有下式之甲基化醌衍生物

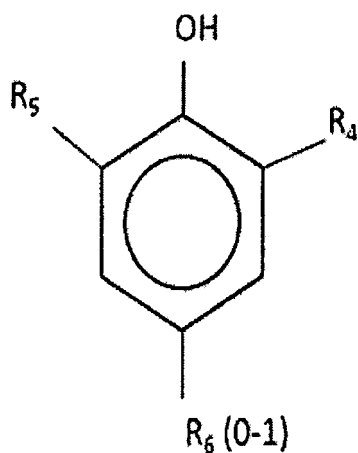


其中：

R_1 與 R_2 獨立地為H、 C_4 - C_{18} 烷基； C_5 - C_{12} 環烷基；或
 C_7 - C_{15} 苯基烷基，及

R_3 為芳基或經 C_1 - C_6 烷基、烷氧基、羥基、硝基、胺
基、羧基取代之芳基或其混合物；及

(B)具有下式之苯酚化合物



其中 R_4 與 R_5 可相同或不同且係選自 C_1 - C_{20} 烷基、 C_1 - C_{30} 烷
芳基及經取代之 C_1 - C_{30} 烷芳基；當 R_6 存在時，係選自 C_1 -
 C_{20} 烷基、硫酚、經取代之硫酚、 C_1 - C_{40} 烷酸酯、 C_1 - C_{30}
烷芳基、經取代之 C_1 - C_{30} 烷芳基、 C_1 - C_6 烷基胺基、 C_1 - C_6
烷氧基、胺、多核芳基及經取代之多核芳基。

11. 如請求項10之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其中A)
與B)係以約90:10至約10:90之重量比存在。

12. 如請求項11之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其中該甲基化醌衍生物A)為2,6-二-第三丁基-4-亞苄基-環己-2,5-二烯酮。
13. 如請求項12之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其中該苯酚化合物B)為2,6-二-第三丁基苯酚。
14. 如請求項12之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其中該液體載劑包括非極性有機溶劑且其中A)與B)均溶解於該溶劑中。
15. 如請求項14之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其中該非極性有機溶劑包括重芳香族石腦油或二甲苯。
16. 如請求項10之乙烯基芳香族單體抗聚合組合物，其進一步包含苯乙烯單體。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

