

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年9月30日 (30.09.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/083156 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 7/20, 15/46 (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003540
- (22) 国際出願日: 2004年3月17日 (17.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-071692 2003年3月17日 (17.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 伯東株式会社 (HAKUTO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1608910 東京都新宿区新宿一丁目1番13号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中嶋 淳一 (NAKAJIMA, Junichi) [JP/JP]; 〒5100007 三重県四日市市別名六丁目6番地9号 伯東株式会社 四日市研究所内 Mie (JP). 谷崎 青磁 (TANIZAKI, Seiji) [JP/JP]; 〒5100007 三重県四日市市別名六丁目6番9号 伯東株式会社 四日市研究所内 Mie (JP).
- (74) 代理人: 田中 政浩 (TANAKA, Masahiro); 〒1040032 東京都中央区八丁堀三丁目2番3号 ライオンズマンション八丁堀第2-607号室 Tokyo (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYMERIZATION INHIBITOR FOR AROMATIC VINYL COMPOUNDS AND METHOD FOR INHIBITING THE POLYMERIZATION OF THE COMPOUNDS

(54) 発明の名称: 芳香族ビニル化合物の重合抑制剤および重合抑制方法

(57) Abstract: The invention provides a polymerization inhibitor which is easy of handling and little toxic and has high polymerization-inhibiting effect on aromatic vinyl compounds, and a method for inhibiting the polymerization of aromatic vinyl compounds. The invention relates to a polymerization inhibitor for aromatic vinyl compounds which comprises a specific quinonemethide compound and a specific organic sulfonic acid; and a method for inhibiting the polymerization of aromatic vinyl compounds by adding simultaneously a specific quinonemethide compound, a specific organic sulfonic acid, and, if necessary, a specific N-oxyl compound in the production, purification, or storage step of the vinyl compounds.

(57) 要約: 本発明によれば、取り扱いやすく、しかも毒性が少なく、芳香族ビニル化合物に対する重合抑制効果の高い重合抑制剤および芳香族ビニル化合物の重合抑制方法が提供される。本発明は、特定のキノンメチド化合物と、特定の有機スルホン酸化合物の2成分を含む芳香族ビニル化合物の重合抑制剤、および芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵工程において、特定のキノンメチド化合物と特定の有機スルホン酸化合物を同時に添加するか、さらには特定のキノンメチド化合物、特定の有機スルホン酸化合物および特定のN-オキシル化合物を同時に添加してなる芳香族ビニル化合物の重合抑制方法に関する。

WO 2004/083156 A1

明 細 書

芳香族ビニル化合物の重合抑制剤および重合抑制方法

技術分野

- 5 本発明は芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵或いは輸送工程で発生する重合の防止、ならびに石油精製プラント等で芳香族ビニル化合物の重合による汚れの発生を防止するのに有効な芳香族ビニル化合物の重合抑制剤及び重合抑制方法に関する。

背景技術

- 10 芳香族ビニル化合物、特にスチレンはポリスチレン、合成ゴム、ABS樹脂などの製造原料として産業上非常に重要な化合物であり、工業的に大量に生産されている。

- 一般に芳香族ビニル化合物は極めて重合し易く、製造あるいは精製工程ならびに貯蔵時において、熱が加わる等の要因により容易に重合し、
- 15 芳香族ビニル化合物モノマーの収率を低下させ、さらに関連設備の中に汚れ（ファウリング）を生じ設備の運転上、支障を来すなどの問題がある。また、芳香族ビニル化合物の製造、精製工程以外でも、石油精製プラント等では、芳香族ビニル化合物の存在により、該化合物の重合に起因する汚れが発生する問題がある。その対策として、重合抑制剤をプロセス流中に添加する方法が提案され実用に供されている。具体的には2
- 20 , 4-ジニトロフェノールに代表されるニトロフェノール類が使用されている。ニトロフェノール類は重合速度を低下させる効果があるため、比較的長い時間重合を抑制する性質を持ち、広く適用されている。しかしながら、ニトロフェノール類は消防法第5類、自己反応性物質に分類
- 25 されており、かつ毒物に該当するため、その取り扱いに厳重な注意が必要である。

そこで、これらの重合抑制剤を用いる方法に替わる重合防止方法として、N-オキシル化合物をスチレンの熱重合禁止剤として用いる方法〔特開平1-165534号公報参照〕が提案された。しかしながら、N-オキシル化合物は、初期の重合の抑制に極めて有効であるが、ラジカルとの反応により自身が消失されると薬剤不在下と同じ速度で重合が
5 起こり、特に芳香族ビニル化合物を分離精製することを目的とした蒸留塔塔底部で、例えば、プロセス液体の滞留時間が比較的長い場合、あるいは複数の蒸留塔を備えた分離プロセスにおいて該重合禁止剤添加部からさらに後段の蒸留塔ではN-オキシル化合物が消費され尽くし、重合抑制が期待できないという問題があった。また、N-オキシル化合物
10 をニトロフェノール類と併用することによって、初期の重合を禁止し、かつ比較的長期にわたり重合を抑制することにより、ニトロフェノール類の使用量を削減する方法〔特許第2855399号公報、特表2000-511545号公報参照〕が提案された。しかしながら、取り扱い
15 の面倒なニトロフェノール類を使用する点では変わらず、根本的な解決とはならなかった。

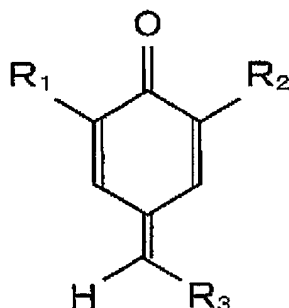
一方、毒物に該当せず、ニトロフェノール類の代替になりうる化合物として7-アリールキノンメチドおよび7-アリールキノンメチドとN-オキシル化合物を併用する方法〔特開平9-165408号公報参照〕が提案された。また、7-アリールキノンメチドと置換ヒドロキシルアミンを組み合わせる芳香族ビニル化合物の重合抑制を行う方法〔米国特許第6024894号明細書参照〕の提案もある。7-アリールキノンメチドは、ジニトロフェノール類と比較すると安全であり、取り扱いに優れた重合抑制剤であるものの、7-アリールキノンメチドの重合
20 抑制効果はニトロフェノール類よりも劣るため、より効果の高い重合防止剤が強く望まれていた。

発明の開示

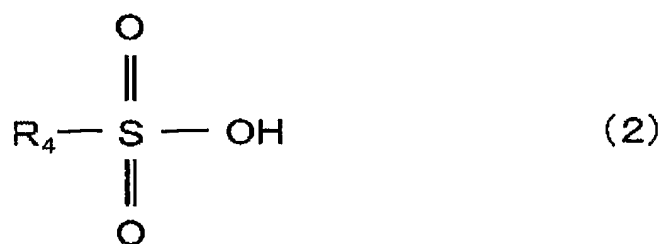
本発明の目的は、取り扱いやすく、しかも毒性が少なく、芳香族ビニル化合物に対する重合抑制効果の高い重合抑制剤および重合抑制方法を提供することにある。

- 5 本発明者らは芳香族ビニル化合物の重合反応を詳細に検討した結果、特定のキノンメチドと有機スルホン酸化合物を組み合わせることにより、初期の重合禁止期間が長くなり、長時間にわたり重合が抑制されることを見出し本発明をなすに至った。

- すなわち、請求の範囲1項に係る発明は、下記一般式(1)で表される
10 キノンメチド化合物と、下記一般式(2)で表される有機スルホン酸化合物を含むことを特徴とする芳香族ビニル化合物の重合抑制剤である。



- (式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数4~18のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基または炭素数7~15のフェニル
15 アルキル基、 R_3 はフェニル基または炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、1~8のアルキルチオ基、炭素数2~8のアルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基および塩素原子から選ばれる1~3個の置換基を有するフェニル基を示す)



(式中、 R_4 は炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つアルキルフェニル基あるいは炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つアルキルナフチル基を示す)

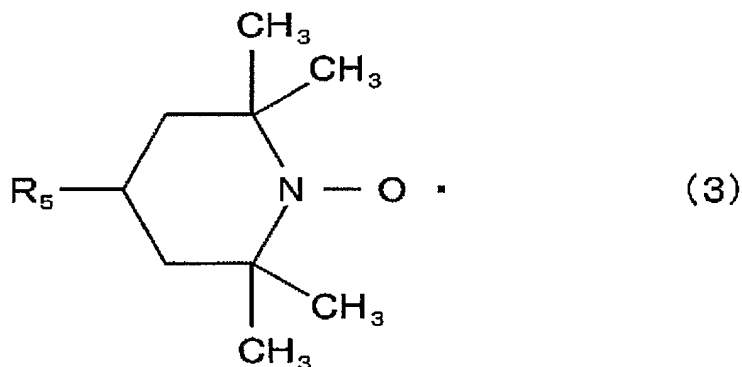
請求の範囲2項に係る発明は、請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制剤であり、前記キノンメチド化合物が、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ベンジリデン-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-3-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-シアノベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-メトキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンおよび2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンから選ばれる1種以上である。

請求の範囲3項に係る発明は、請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制剤であり、前記有機スルホン酸化合物が、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸およびジニルナフタレンスルホン酸から選ばれる1種以上であることを特

徴としている。

請求の範囲4項に係る発明は、芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵
 5 あるいは輸送工程において、前記一般式(1)で表されるキノンメチド化合物と前記一般式(2)で表される有機スルホン酸化合物を添加することを特徴とする芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。

請求の範囲5項に係る発明は、請求の範囲4項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法であり、さらに下記一般式(3)で表されるN-オキシル化合物を同時に添加することを特徴としている。



10 (式中、R₅は水素原子、酸素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のカルボン酸または炭素数1～3のアミドを示す)

請求の範囲6項に係る発明は、請求の範囲5項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法であり、N-オキシル化合物が、2, 2, 6, 6-
 15 テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルおよび4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルうちの少なくとも1種以上である。

本発明は、芳香族ビニル化合物の重合抑制剤および芳香族ビニル化合物
 20 の製造、精製、貯蔵、あるいは輸送工程における重合抑制方法であり

、対象とする芳香族ビニル化合物は、スチレン、メチルスチレン、エチルスチレン、ジビニルベンゼンなどである。

本発明は、上記芳香族ビニル化合物の関連工程に添加してその重合を防止するのに有効なキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物を含む重合抑制剤である。

本発明で使用するキノンメチド化合物は前記一般式(1)で表され、式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数4~18のアルキル基、炭素数5~12のシクロアルキル基または炭素数7~15のフェニルアルキル基、 R_3 はフェニル基または炭素数1~8のアルキル基、炭素数1~8のアルコキシ基、1~8のアルキルチオ基、炭素数2~8のアルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基および塩素原子から選ばれる1~3個の置換基を有するフェニル基である。具体例には2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ベンジリデン-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-3-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-シアノベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-メトキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンなどが挙げられ、特に好ましくは、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ベンジリデン-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンである。これらのキノンメチド化合物の1種あるいは2種以上を組み合わせ使用される。

これらは、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノールと相当する置換

基を有するベンズアルデヒドを反応させて得ることができる。

本発明で使用する有機スルホン酸化合物は一般式(2)で表される有機系の遊離のスルホン酸化合物である。ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩、カルシウム塩等のアルカリ土類金属塩、アミン塩、その他錯体を形成しているものは、本発明の効果を殆ど発現しないため、除外される。式中、 R_4 は炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つアルキルフェニル基、炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つアルキルナフチル基である。具体にはメタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などが挙げられる。これらの有機スルホン酸化合物の1種あるいは2種以上を組み合わせて使用される。

芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵、あるいは輸送工程において、キノンメチド化合物および有機スルホン酸化合物に加えて使用するN-オキシル化合物は、一般式(3)で表され、N-オキシラジカルに隣接して立体障害性の置換基を有する立体障害性N-オキシル化合物である。式中 R_5 は水素原子、酸素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のカルボン酸基、炭素数1～3のアミド基である。炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基があり、炭素数1～3のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基があり、炭素数1～3のカルボン酸基としては蟻酸基、酢酸基、プロピオン酸基があり、炭素数1～3のアミド基としては蟻酸アミド基、酢酸アミド基、プロピオン酸アミド基等がある。具体的には、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロ

キシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-
オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-
メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル
、4-エトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキシル、4-
5 カルボキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル
、4-カルバモイル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-
オキシル等があげられ、好ましくは2, 2, 6, 6-テトラメチルピペ
リジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチ
ルピペリジン-1-オキシル、4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメ
10 チルピペリジン-1-オキシルである。これらのN-オキシル化合物は
1種あるいは2種以上を組み合わせて使用される。

本発明の重合抑制剤は、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物
の2成分を含む重合抑制剤であり、通常、芳香族系有機溶剤に溶解して
使用される。具体的な芳香族有機溶剤としては、ベンゼン、トルエン、
15 キシレン、エチルベンゼン等があり、これらの1種以上が用いられる。

本発明の重合抑制剤中のキノンメチド化合物、有機スルホン酸化合物
の各濃度は、一律に決められるものではなく、適宜決定されれば良いが、
一般にはそれぞれ1~20重量%である。また、キノンメチド化合物の
溶解度や溶解安定性を改善するためにアルコール類（例えば、エチレン
20 グリコール、ブチルグリコール等）を配合しても差し支えない。本発明
の効果を妨げない範囲において、従来から使用されてきた重合抑制剤を
配合してもよい。

本発明のキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物の2成分を含
む重合抑制剤における各成分の配合比は、目的とする芳香族ビニル化合
25 物の種類、量、運転状況および重合抑制効果の要求の程度により、一律
に決められるものではないが、適宜決定されれば良く、通常、重量比で

キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物の配合比は95：5～5：95（重量比）であり、好ましくは90：10～10：90、より好ましくは80：20～20：80である。

重合抑制剤は、基本的に重合の進行速度を遅くする重合抑制タイプと
5、重合が開始する迄の時間を遅らせる重合禁止タイプがある。実際の重合抑制剤を、厳密に一方に区分することはできないが、本発明のキノンメチド化合物と有機スルホン酸は、重合抑制タイプの傾向が強いものであり、N-オキシル化合物は、重合禁止タイプである。重合抑制タイプは、初期の重合抑制に劣るものの、比較的長時間にわたり重合を抑制す
10 ることができ、重合禁止タイプは、初期の重合抑制に優れるが、時間を経て系内のラジカルと反応して消耗するとそれ以後は実質的に重合抑制効果がなくなる。従って、工程の要求に応じて両者の最適配合を設定して添加することが望ましい。例えば、工程の状況から長期間にわたり、重合を抑制したい場合には重合抑制タイプを多く、初期の重合を完全
15 に防止したい場合は重合禁止タイプを多くする。

本発明の重合抑制剤の調製方法は、特に限定されるものではなく、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物を攪拌下、芳香族系有機溶剤に各成分を均一に溶解して得られる。

本発明の重合抑制剤は、キノンメチド化合物と有機スルホン酸を併用
20 することにより、有機スルホン酸化合物によりラジカル発生を抑え、キノンメチド化合物によりラジカルによる鎖延長を抑えて、ラジカル重合を抑制するもので、組み合わせによる相乗効果が得られる。特に、高温になる程、相乗効果が増す傾向を示す。

芳香族ビニル化合物を扱う工程では、滞留時間が長い個所がしばしば
25 存在するので、一般的には抑制剤タイプが好ましく選ばれるが、工程の状況によっては重合禁止機能をさらに付与することでより効果的に使

用でき、重合体禁止タイプであるN-オキシル化合物をさらに加えるとよい。

本発明の重合抑制方法は、前述のキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物、あるいはキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物とN-オキシル化合物を、芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵あるいは輸
5 送工程に添加して、当該芳香族ビニル化合物の重合を抑制する方法であり、また、当該芳香族ビニル化合物の重合による汚れを防止する方法である。

本発明の重合抑制剤の芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程への添加量は、一律に決められるものでないが、対象とする
10 工程の条件、要求度などを鑑みて決められるものであり、キノンメチド化合物は、通常、芳香族ビニル化合物に対し10~2000ppm、好ましくは100~1000ppmであり、有機スルホン酸化合物は、通常、芳香族ビニル化合物に対し10~1000ppm、好ましくは50
15 ~500ppmであり、N-オキシル化合物は、通常、芳香族ビニル化合物に対し0.5~1000ppm、好ましくは5~100ppmである。これらの適正範囲は目安となる添加量であり、この範囲より少ないと本発明の効果が顕著でない場合がある。キノンメチド化合物とN-オキシル化合物は、上記の範囲より多くすると重合抑制効果は高くなるが
20 、添加量を多くした割には重合抑制効果の向上が小さく、コストパフォーマンスが低下する場合がある。有機スルホン酸化合物を上記の範囲よりも多く添加すると、経済的に不利になるばかりでなく、芳香族ビニル化合物のイオン重合を誘発する場合がある。

本発明の重合抑制方法としては、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物の2成分を含む重合抑制剤をポンプにて添加する方法、キノン
25 メチド化合物と有機スルホン酸化合物の2成分を含む重合抑制剤を添

加しながら、別途、N-オキシル化合物を添加して問題となる箇所では3成分を作用させる方法、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物とN-オキシル化合物を同時に添加する方法、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物を個別に添加して問題となる箇所では2成分を作用させる方法、キノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物とN-オキシル化合物を個別に添加して問題となる箇所では3成分を作用させる方法等があり、プロセスの運転状況や問題の程度、問題改善の要求の程度、経済的観点から種々選択されれば良い。例えば、長期間にわたり、重合を防止したい場合にはキノンメチド化合物とスルホン酸化合物の組み合わせが良く、初期の重合を完全に防止したい場合はさらにN-オキシル化合物を加えた組み合わせがある。

本発明の重合抑制剤の添加方法は、特に限定するものではないが、通常、薬品注入ポンプを用いて注入添加される。本発明の重合抑制剤の添加箇所は、芳香族ビニル化合物が重合し、ファウリングとして問題化する箇所の上流プロセスに添加する。例えば、スチレンは一般にエチルベンゼンの脱水素反応によって製造され、生成したスチレンと未反応エチルベンゼンを連続的に蒸留分離していることから、そのエチルベンゼン脱水素後の蒸留塔群に供給するのがよい。添加場所は、特定箇所一括に添加するか、あるいはいくつかの箇所に分けて添加するなどの方法が適宜選択される

発明を実施するための最良の形態

実施例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例になんら限定されるものではない。

〔評価に用いた化合物〕

25 (キノンメチド化合物)

A-1:2, 6-tert-butyl-4-benzylidenecyclo

ヘキサ-2, 5-ジエノン

「Synth. Commun.」[B. Koutek et al.; 6(4), 305 (1976)]の方法に従って、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ベンジリデン-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンを合成した。

5 ジムロート冷却管を備えた100mLナス型フラスコに2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール2.1g(10ミリモル)、ベンズアルデヒド1.06g(10ミリモル)、ピペリジン0.9g(10.5ミリモル)、n-ブタノール15mLを入れ、窒素下で24時間還流させた。還流後、減圧下でn-ブタノールを留去し、反応物をシリカゲルによる

10 クロマトグラフィー(展開溶媒n-ヘキサン:塩化メチレン=2:1)により精製し、キノンメチド化合物(A-1)を得た。

A-2: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン

ベンズアルデヒドに代えて4-ニトロベンズアルデヒド1.51gを使用し、キノンメチド(A-1)と同様の方法でキノンメチド化合物(A-2)を得た。

15

A-3: 2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-シアノベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン

ベンズアルデヒドに代えて4-シアノベンズアルデヒド1.31gを使用し、キノンメチド(A-1)と同様の方法でキノンメチド化合物(A-3)を得た。

20

(スルホン酸化合物)

B-1: ドデシルベンゼンスルホン酸(試薬、東京化成工業(株)製)

25 B-2: ペンタデシルベンゼンスルホン酸(「テイカキュアAC-330」(商品名、テイカ(株)製)

(N-オキシル化合物)

C-1: 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (試薬、Aldrich社製)

5 C-2: 4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (試薬、Aldrich社製)

(その他)

DNBP; 2, 4-ジニトロ-6-sec-ブチルフェノール

[重合抑制試験]

10 還流冷却器を備えた4つ口セパラブルフラスコにスチレンモノマー (実験を始める前に、アルカリ洗浄してモノマー中に含まれる重合抑制剤を除き、水洗、乾燥した。) 100gを入れ、重合抑制剤を所定量加え、高純度窒素を80mL/分の流量で通気しながら120℃に保持した。一定時間毎に内容物の一部を取り出し、9倍容量のメタノールを加えて、生成ポリマーを懸濁状態で析出させ、濾過してポリマー重量(g)
15 を秤量し、モノマー中のポリマー濃度(重量%)を求めた。結果を表1にまとめた。

表 1

例	No.	キノンメチド化合物		有機スルホン酸化合物		N-オキシル化合物		ポリマー濃度 (%)				
		化合物	添加量 (ppm)	化合物	添加量 (ppm)	化合物	添加量 (ppm)	15分後	30分後	60分後	90分後	120分後
実施例	1	A-1	10	B-1	10	なし	—	0.16	0.42	1.29	2.60	4.34
	2	A-1	50	B-1	10	なし	—	0.25	0.63	1.40	2.26	3.20
	3	A-1	50	B-1	50	なし	—	0.08	0.20	0.53	1.01	1.65
	4	A-1	50	B-2	50	なし	—	0.08	0.20	0.63	1.06	1.57
	5	A-2	50	B-1	50	なし	—	0.10	0.20	0.50	0.93	1.55
	6	A-2	50	B-2	50	なし	—	0.15	0.40	0.80	1.30	1.78
	7	A-3	50	B-1	50	なし	—	0.15	0.30	0.68	1.10	1.56
	8	A-1	50	B-1	50	C-1	5	0.00	0.03	0.23	0.58	0.95
	9	A-1	50	B-1	50	C-1	10	0.00	0.00	0.09	0.30	0.56
	10	A-1	50	B-1	50	C-1	25	0.00	0.00	0.03	0.25	0.48
	11	A-1	50	B-1	50	C-2	10	0.00	0.00	0.15	0.38	0.68
	12	A-1	50	B-2	50	C-1	10	0.00	0.00	0.20	0.43	0.69
	13	A-2	50	B-1	50	C-1	10	0.00	0.00	0.15	0.30	0.50
	14	A-2	50	B-2	50	C-1	10	0.00	0.00	0.20	0.38	0.55
	15	A-3	50	B-1	50	C-2	10	0.00	0.00	0.21	0.45	0.66
比較例	1	なし	—	なし	—	なし	—	1.46	3.16	6.99	10以上	10以上
	2	A-1	100	なし	—	なし	—	0.15	0.37	0.99	1.80	2.80
	3	A-1	50	なし	—	なし	—	0.32	0.74	1.68	3.06	4.76
	4	A-1	50	なし	—	C-1	50	0.00	0.00	0.63	1.68	3.06
	5	なし	—	B-1	100	なし	—	1.02	1.96	3.68	5.80	7.30
	6	なし	—	なし	—	C-1	100	0.00	0.00	0.58	2.98	5.34
	7	DNBP	100	なし	—	なし	—	0.11	0.26	0.66	1.26	2.07

本発明のキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物の2成分を含む重合抑制剤（実施例No.1～No.7）は、スチレンの蒸留・精製工

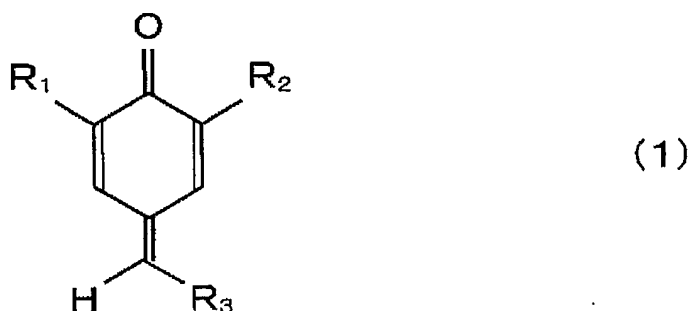
程で一般的に用いられている比較例7の2,4-ジニトロ-6-sec-
ブチルフェノール(DNBP)よりも優れた効果を示し、さらにキノ
ンメチド化合物単独系(比較例No.2よりも高い効果を示すことが判
った。また、本発明のキノンメチド化合物と有機スルホン酸化合物とN
5 -オキシル化合物の3成分を用いて重合抑制を行った場合は(実施例N
o.8~No.15)、少量のN-オキシル化合物の配合によりキノンメ
チド化合物と有機スルホン酸化合物の2成分を含む重合抑制剤(実施例
No.1~No.7)の初期の重合禁止期間が延長され、長時間にわたり
重合が抑制されることが認められた。

10 産業上の利用可能性

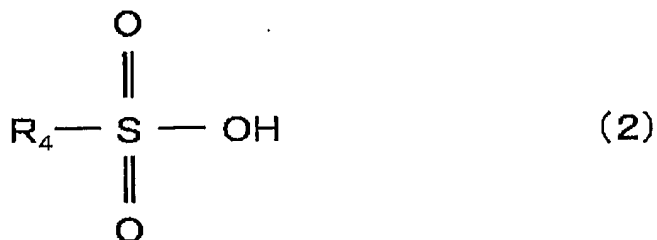
本発明の重合抑制剤および重合抑制方法により、芳香族ビニル化合物
を製造、精製、貯蔵あるいは輸送する工程において、初期の重合はもち
ろんのこと、長期にわたり重合を抑制できる。これは、これらの工程内
の汚れ(ファウリング)の発生を効率よく抑制して工程を長期間安定に
15 運転が続けられ、工程の安定化、さらに安全運転向上に大きく寄与する
ことを可能にするものである。

請求の範囲

1. 下記一般式(1)で表されるキノンメチド化合物と、下記一般式(2)で表される有機スルホン酸化合物を含むことを特徴とする芳香族ビニル化合物の重合抑制剤。



- (式中、 R_1 および R_2 はそれぞれ独立して炭素数4～18のアルキル基、炭素数5～12のシクロアルキル基または炭素数7～15のフェニルアルキル基、 R_3 はフェニル基または炭素数1～8のアルキル基、炭素数1～8のアルコキシ基、1～8のアルキルチオ基、炭素数2～8のアルコキシカルボニル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、カルバモイル基および塩素原子から選ばれる1～3個の置換基を有するフェニル基を示す)



- 15 (式中、 R_4 は炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基、炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つアルキルフェニル基あるいは炭素数1～32の直鎖もしくは分岐のアルキル基を持つア

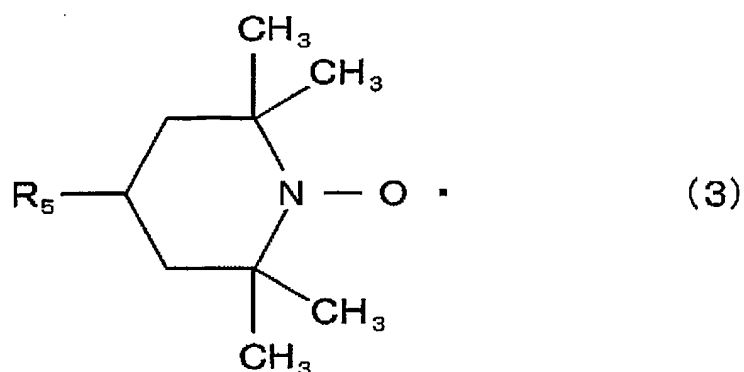
ルキルナフチル基を示す)

2. 前記キノンメチド化合物が、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-ベンジリデン-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-3-(4-ニトロベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-シアノベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(4-メトキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンおよび2, 6-ジ-tert-ブチル-4-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジリデン)-シクロヘキサ-2, 5-ジエノンから選ばれる1種以上である請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制剤。

3. 前記有機スルホン酸化合物が、メタンスルホン酸、トルエン
スルホン酸、キシレンスルホン酸、クメンスルホン酸、ドデシルベンゼ
ンスルホン酸、ペンタデシルベンゼンスルホン酸およびジノニルナフタ
レンスルホン酸から選ばれる1種以上である請求の範囲1項記載の芳
香族ビニル化合物の重合抑制剤。

4. 芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵或いは輸送工程にお
いて、前記一般式(1)で表されるキノンメチド化合物と前記一般式(2)
で表される有機スルホン酸化合物を添加することを特徴とする芳香族
ビニル化合物の重合抑制方法。

5. さらに下記一般式(3)で表されるN-オキシル化合物を同時
に添加する請求の範囲4項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。



(式中、R₅ は水素原子、酸素原子、水酸基、炭素数 1～3 のアルキル基、炭素数 1～3 のアルコキシ基、炭素数 1～3 のカルボン酸または炭素数 1～3 のアミドを示す)

5

6. N-オキシル化合物が、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルおよび4-オキソ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルうちの少なくとも1種以上である

10 請求の範囲5項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003540

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C7/20, 15/46		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ C07C7/20, 15/46		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA (STN), REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-165408 A (CIBA-Geigy AG.), 24 June, 1997 (24.06.97), Full text & EP 737660 A1 & US 5616774 A	1-6
A	US 4654450 A (Atlantic Richfield Co.), 31 May, 1987 (31.05.87), Full text (Family: none)	1-6
A	WO 99/48996 A1 (BETZDEARBORN INC.), 30 September, 1999 (30.09.99), Full text & US 6024894 A & EP 1086192 A1	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C.		<input type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family	
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search 15 April, 2004 (15.04.04)	Date of mailing of the international search report 11 May, 2004 (11.05.04)	
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer	
Facsimile No.	Telephone No.	

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. C I ⁷ C 07 C 7 / 20, 15 / 46		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C I ⁷ C 07 C 7 / 20, 15 / 46		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) CA (STN) REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-165408 A (チバーガイギー アクチエンゲゼル シャフト) 1997. 06. 24 全文 & EP 737660 A1 & US 5616774 A	1-6
A	US 4654450 A (Atlantic Richfield Company) 198 7. 05. 31 全文 (ファミリーなし)	1-6
A	WO 99/48996 A1 (BETZDEARBORN INC.) 1999. 09. 30 全文 & US 6024894 A & EP 1 086192 A1	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献
国際調査を完了した日 15. 04. 2004	国際調査報告の発送日 11. 5. 2004	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 吉住 和之	4 H 9165
		電話番号 03-3581-1101 内線 3443