

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年10月4日 (04.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/111237 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 7/20 (2006.01) C08F 2/40 (2006.01)
C07C 15/46 (2006.01) C08F 12/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/055968
- (22) 国際出願日: 2007年3月23日 (23.03.2007)
- (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2006-082571 2006年3月24日 (24.03.2006) JP
特願2006-082572 2006年3月24日 (24.03.2006) 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 (NAKA-JIMA, Junichi) [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). 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二607号 Tokyo (JP).
- (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, BH, 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, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (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, NA, 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, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, 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: METHOD OF INHIBITING POLYMERIZATION OF AROMATIC VINYL COMPOUND

(54) 発明の名称: 芳香族ビニル化合物の重合抑制方法

(57) Abstract: A method of inhibiting an aromatic vinyl compound from polymerizing during production, purification, storage, or transportation. The method not only inhibits initial polymerization but efficiently inhibits polymerization over long. It imparts excellent handleability to the aromatic vinyl compound. The method, which is for inhibiting the polymerization of an aromatic vinyl compound, comprises adding a nitrogenous aromatic compound and a sulfonic acid compound in combination to the aromatic vinyl compound during production, purification, storage, or transportation.

(57) 要約: 本発明によれば、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、初期の重合抑制はもちろんのこと、長時間に亘って効率的に重合を抑制し、且つ、取り扱い性に優れた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、含窒素芳香族化合物とスルホン酸化合物を組み合わせる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 2007/111237 A1

明 細 書

芳香族ビニル化合物の重合抑制方法

技術分野

[0001] 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において、芳香族ビニル化合物あるいはこれを含有するプロセス流体の重合を抑制する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 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。

[0003] 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において、熱が加わる等の要因により容易に重合し、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ファウリング(汚れ)を生じ設備の運転上、支障を来すなどの問題がある。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。例えば、フェノール、ニトロソフェノール、ニトロフェノールを使用する方法(例えば、(例えば、特許文献1参照)やピペリジン-1-オキシルを使用する方法(例えば、特許文献2参照)、ニトロフェノールとピペリジンオキシルを併用する方法(例えば、特許文献3参照)、アルキルスルホン酸とジアルキルヒドロキシルアミンを組み合わせ使用する方法(例えば、特許文献4参照)、磷酸エステルとアルキルスルホン酸を組み合わせ使用する方法(例えば、特許文献5参照)、オレフィン製造プロセスでの粘度上昇を抑制するためにフェノール系、アミン系、ニトロソ系重合禁止剤とドデシルベンゼンスルホン酸およびその塩を添加する方法(例えば、特許文献6参照)、ビニル化合物を扱う工程でのファウリングを防止するためにキノン系、ヒドロキノン系、ニトロソ系、フェニレンジアミン等のアミン系重合禁止剤とドデシルベンゼンスルホン酸およびその塩を添加する方法(例えば、特許文献7参照)が提案された。中でもニトロフェノールの2, 6-ジニトロフェノール(DNP)、2, 6-ジニトロ-4-メチルフェノール、2, 4-ジニトロ-6-第二ブチルフェノール(DNBP)が、芳香族ビニル化合物の重合抑制剤として多用されている。しかし、これらの薬剤は徐

々に重合反応の抑制力が低下する傾向を示すうえに、毒物に該当するため、その取り扱いに厳重な注意を要する。そのためにこれらの薬剤の重合抑制効果を維持し、その使用量を低減できる方法が強く望まれていた。

[0004] 特許文献1:特開昭63-316745号公報

特許文献2:特開平1-165534号公報

特許文献3:特開平6-166636号公報

特許文献4:米国特許第4,654,450号明細書

特許文献5:米国特許第4,425,223号明細書

特許文献6:特開平7-166152号公報

特許文献7:特開平8-34748号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

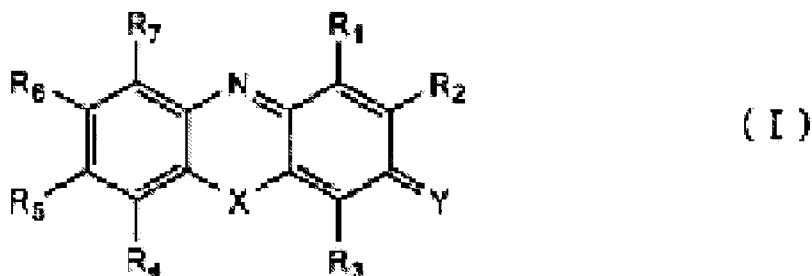
[0005] そこで、本発明は芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、初期の重合抑制はもちろんのこと、長時間に亘って効率的に重合を抑制し、且つ、取り扱い性に優れた芳香族ビニル化合物の重合抑制方法を提供すること目的としている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らはビニル化合物の重合反応の特性を詳細に検討した結果、特定の含窒素芳香族化合物とスルホン酸化合物とを組み合わせる使用することにより、それぞれ単独で用いた時と比べて重合抑制において優れた相乗効果が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

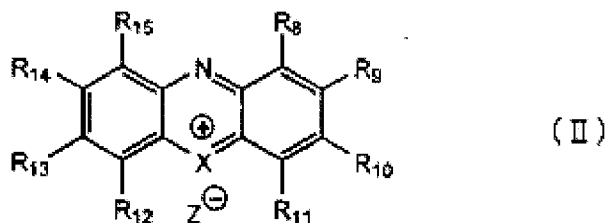
[0007] すなわち、請求の範囲1項に係る発明は、芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、(A)下記一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で示される含窒素芳香族化合物から選ばれた少なくとも1種と、(B)下記一般式(V)で示されるスルホン酸化合物を添加することを特徴とする芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。

[化1]



(式中、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で、脂環式あるいは芳香族構造を有していてもよい。Xは、酸素原子あるいはイオウ原子、Yは酸素原子あるいは窒素原子を示す。)

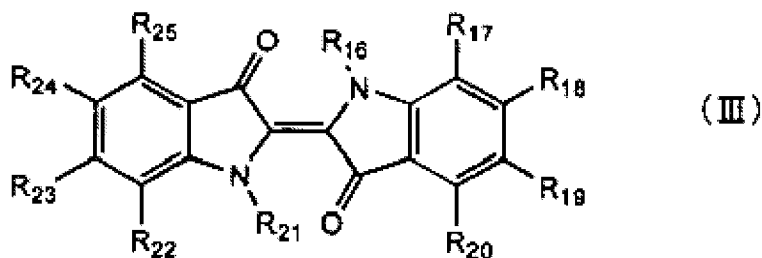
[化2]



(式中、 $R_8 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で、脂環式あるいは芳香族構造を有していてもよい。Xは、酸素原子あるいはイオウ原子、Yは酸素原子あるいは窒素原子、Zは蟻酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、硫酸イオン、塩化物イ

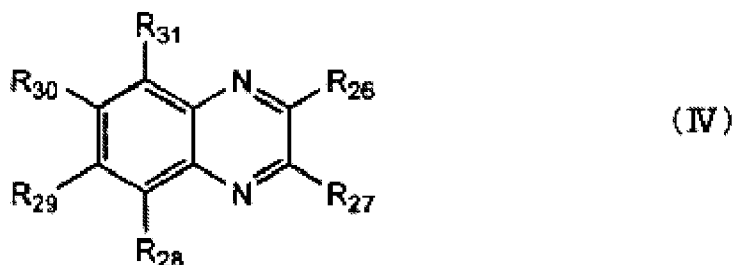
オン、硝酸イオンを示す。)

[化3]



(式中、 $R_{16} \sim R_{25}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で脂環式あるいは芳香環式構造を有していてもよい。)

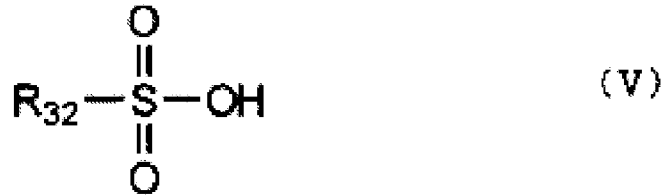
[化4]



(式中、 $R_{26} \sim R_{31}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を少なくとも1つ有するアルキル置換アミノ基または炭素数6から14のアリール基を少なくとも1つ有するアリール置換アミノ基を示し、 R_{26} と R_{27} 、 R_{28} と R_{29} 、 R_{29} と R_{30} または R_{30} と R_{31} が、それぞれ互いに結合して脂環式あるいは芳香環式構造を形成

していてもよい。)

[化5]



(式中、 R_{32} はヒドロキシル基、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少なくとも1つ持つアルキル置換フェニル基あるいはアルキル置換ナフチル基を示す。)

- [0008] 請求の範囲2項に係る発明は、前記(A)成分の一般式(I)表示の含窒素芳香族化合物が、メチレンバイオレット、レソルフイン及びフェノチアジン-3-オキサイドから選ばれた少なくとも1種である請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。
- [0009] 請求の範囲3項に係る発明は、前記(A)成分の一般式(II)表示の含窒素芳香族化合物が、クレシルバイオレット、チオニン及びメチレンブルーから選ばれた少なくとも1種である請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。
- [0010] 請求の範囲4項に係る発明は、前記(A)成分の一般式(III)表示の含窒素芳香族化合物が、インジゴ及び／又はインジゴカーミンである請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。
- [0011] 請求の範囲5項に係る発明は、前記(A)成分の一般式(IV)表示の含窒素芳香族化合物がフェナジン、2-メチルフェナジン、2-エチルフェナジン、キノキサリン、2-メチルキノキサリン、2-フェニルキノキサリン、3-アミノ-7-ヒドロキシ-2-メチルフェナジン及びテトラベンゾ[a, c, h, j]テトラベンゾフェナジンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求の範囲1項記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。
- [0012] 請求の範囲6項に係る発明は、前記(B)成分の一般式(V)表示のスルホン酸化合

物が、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及びジノニルナフタレンスルホン酸から選ばれた少なくとも1種である請求の範囲1ないし5項のうちのいずれかに記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。

[0013] 請求の範囲7項に係る発明は、(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物を重量比で5:95～95:5の範囲で組み合わせて添加してなる請求の範囲1ないし6項のうちのいずれかに記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法である。

発明の効果

[0014] 本発明により、芳香族ビニル化合物或いはこれを含むプロセス流体の重合を効率よく抑制し、且つその効果が長く持続することから、関連装置内のファウリング(汚れ)発生量は極小化し、設備の安全運転、生産コスト削減に大きく寄与する等の利点を享受することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0015] 本発明において重合抑制の対象となる工程は、芳香族ビニル化合物の製造工程、製造後の芳香族ビニル化合物の精製工程、精製した芳香族ビニル化合物を貯蔵・保管する貯蔵工程であり、芳香族ビニル化合物を含む工程液と接する付随装置類、付帯設備類、さらにこれらを含む循環系や回収系も包含する。具体的には、芳香族ビニル化合物製造工程におけるアルキル芳香族化合物の脱水素反応塔や合成反応塔、反応後の反応物排出ラインや回収循環ライン、精製工程における精製塔への芳香族ビニル化合物のフィード配管や予熱ラインおよび冷却ラインさらに循環ライン、貯蔵工程における保管タンクや貯蔵タンク、移送タンクおよび輸送タンクさらにその移送ラインなどがある。

[0016] 芳香族ビニル化合物として、スチレン及び炭素数1～10のアルキル基を持つアルキルスチレン、 α 位に炭素数1～10のフェニル基あるいはアルキル基を持つ α -アルキルスチレン、 β 位に炭素数1～10のフェニル基あるいはアルキル基を持つ β -アルキルスチレンなどの重合性ビニル基を持ったスチレン誘導体である。具体的には、スチレン、メチルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、エチル

スチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、プロピルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、ブチルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、オクチルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、ノニルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、デシルスチレン(オルト体、メタ体、パラ体およびこれらの混合物)、 α -メチルスチレン(2-フェニルプロペン)、1-フェニル-1-プロペン(β -メチルスチレン:シス体、トランス体、およびその混合物)、2-フェニル-2-ブテン(シス体、トランス体、およびその混合物)、スチルベン(シス体、トランス体、およびその混合物)などがある。

[0017] これらの芳香族ビニル化合物の重合を抑制するのに使用される(A)成分の一般式(I)~(IV)表示の含窒素芳香族化合物は、ヘテロ原子と共に環状構造を有しており、これらの化合物のうち、一般式(I)および(II)表示の多環式イミノ化合物は、(I)式中、 $R_1 \sim R_7$ および(II)式中、 $R_8 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示す。また、隣接する二つの置換基同士で、脂環式あるいは芳香族構造を有していてもよい。Xは、酸素原子あるいはイオウ原子、Yは酸素原子あるいは窒素原子を示す。Zは多環式イミノ化合物と塩化合物を形成する陰イオンであれば特に制限は無いが、通常は蟻酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン等の有機酸陰イオン、塩化物イオン、硫酸イオン、硝酸イオン等の無機酸陰イオンを例示することができる。具体的な多環式イミノ化合物例としては、レソルフィン、メチレンバイオレット、フェノチアジン-3-オキサイド、クレシルバイオレットアセテート、チオニン、メチレンバイオレット等が挙げられる。

[0018] また、一般式(III)表示のインジゴ化合物は、式中、 $R_{16} \sim R_{25}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6

から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で脂環式あるいは芳香環式構造を有していてもよい。具体的なインジゴ化合物例としては、インジゴ、インジゴカーミン等が挙げられる。これらの化合物は、構造的に互変異性体が存在するが、インジゴ化合物はこれらの互変異性体化合物も含まれる。

[0019] また、一般式(IV)表示の化合物は、式中、 $R_{26} \sim R_{31}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を少なくとも1つ有するアルキル置換アミノ基または炭素数6から14のアリール基を少なくとも1つ有するアリール置換アミノ基を示し、 R_{26} と R_{27} 、 R_{28} と R_{29} 、 R_{29} と R_{30} または R_{30} と R_{31} が、それぞれ互いに結合して脂環式あるいは芳香環式構造を形成していてもよい。その具体的な化合物としては、フェナジン、2-メチルフェナジン、2-エチルフェナジン、キノキサリン、2-メチルキノキサリン、2-フェニルキノキサリン、3-アミノ-7-ヒドロキシ-2-メチルフェナジン及びテトラベンゾ[a, c, h, j]テトラベンゾフェナジン等が挙げられる。

[0020] これら(A)成分の一般式(I)～(IV)表示の含窒素芳香族化合物と組み合わせて用いる(B)成分の前記一般式(V)表示のスルホン酸化合物は、式中、 R_{32} はヒドロキシル基、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少なくとも1つ持つアルキル置換フェニル基あるいはアルキル置換ナフチル基であるスルホン酸化合物であり、これらの1種又は2種以上から選ばれる。スルホン酸化合物の具体例としては、硫酸、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等があり、特に芳香族ビニル化合物への溶解性、価格等からペンタデシルスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸がより好ましい。

本発明において(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物の混合比は、目的とする芳香族ビニル化合物の重合抑制の程度に応じて適宜決定されるものであり、一律に決められないが、一般的には対象とする芳香族ビニル化合物に対し(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物を重量比

で95:5~5:95、好ましくは80:20~20:80、より好ましくは70:30~30:70の範囲で組み合わせて添加する。

- [0021] (A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物の該工程への添加量は、対象とする工程の条件、重合抑制の必要度などにより異なり、一律に決められるものではないが、一般的には対象とする芳香族ビニル化合物に対し、(A)成分の含窒素芳香族化合物1~3000ppm、好ましくは10~2000ppm、さらに好ましくは100~1000ppm、(B)成分のスルホン酸化合物を1~3000ppm、好ましくは10~2000ppm、さらに好ましくは100~1000ppmである。これらの添加量は、対象とする芳香族ビニル化合物の重合抑止効果を発揮する上で適当な範囲として見出されたものであり、この範囲より小さいと効果が充分でなく、また、この範囲より多くとも効果は充分にあるが、添加量の割に効果は大きくならず、経済的見地から好ましくない場合がある。
- [0022] 本発明において、(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物を該工程に添加する場所は特に限定されるものではないが、通常、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より上流の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。
- [0023] 本発明において、(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物の該工程への添加方法は特に限定されるものではないが、通常、ある特定箇所に一括添加するか、あるいはいくつかの箇所に分けて、分散添加するなどの方法が適宜選択される。この際、前記(A)成分と(B)成分をそれぞれ別々に添加することも出来るが、両者を適正な混合比でそのプロセス流体と同じ液体、例えばスチレンの場合にはエチルベンゼンや粗スチレンに溶解して添加するのが實際上、好都合である。
- [0024] 本発明において、前記(A)成分と(B)成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲において公知の他の重合抑制剤を併せて用いることになんら制限を加えるものではない。

実施例

[0025] 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。

[0026] [評価に用いた化合物]

(A)成分(含窒素芳香族化合物)

A-1:メチレンバイオレット(東京化成工業社製)

A-2:レソルフイン(東京化成工業社製)

A-3:クレシルバイオレット(Aldrich Chemical社製)

A-4:チオニン(Aldrich Chemical社製)

A-5:メチレンブルー(東京化成工業社製)

A-6:インジゴ

A-7:インジゴカーミン

A-8:キノキサリン

A-9:1-メチルキノキサリン

A-10:フェナジン

A-11:3-アミノ-7-ヒドロキシ-2-メチルフェナジン

A-12:テトラベンゾ[a, c, h, j]フェナジン

[0027] (B)成分(スルホン酸化合物)

B-1:ドデシルベンゼンスルホン酸

B-2:ペンタデシルベンゼンスルホン酸

B-3:キシレンスルホン酸

B-4:クメンスルホン酸

B-5:p-トルエンスルホン酸

B-6:メタンスルホン酸

B-7:硫酸(98%)

[0028] (その他)

DNBP:2, 4-ジニトロ-6-sec-ブチルフェノール

H-TEMPO: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

[0029] (重合抑制試験-1)

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100gを入れ、表1の重合抑制剤を所定量加え(各薬剤の配合割合は下に示した)、高純度窒素ガスを30分間吹き込んで溶存酸素を除いた。次いでこれを120℃に保持し、一定時間毎に内容物の一部を取り出してサンプリングし、液中のポリマー生成量(ppm)を測定した。サンプリング液の9倍容量のメタノールを加えてポリマーを液中に懸濁状態で析出させ、濾過してポリマー重量を秤量し、モノマー中のポリマー生成量%として求めた。なお、本実験を始める前に、スチレンモノマーをアルカリ洗浄してモノマー中に含まれる重合禁止剤(t-ブチルカテコール)を除き、水洗、乾燥した。得られた結果を表1に示す。

[0030] [表1]

表1-1

例	No.	(A)含窒素芳香族化合物と添加量(ppm)	(B)スルホン酸化合物と添加量(ppm)	ポリマー生成量(ppm)		
				30分後	60分後	120分後
実施例	1	A-1:100	B-1:100	2087	2987	3740
	2	A-2:100	B-1:100	0	0	1331
	3	A-3:100	B-1:100	87	341	11107
	4	A-4:100	B-1:100	3471	7787	12361
	5	A-5:100	B-1:100	0	1231	3771
	6	A-2: 10	B-1:190	1230	3210	6546
	7	A-2: 40	B-1:160	950	2010	5642
	8	A-2: 60	B-1:140	0	268	3210
	9	A-2:140	B-1: 60	0	521	2210
	10	A-2:160	B-1: 40	222	1125	2642
	11	A-2:190	B-1: 10	320	2846	3719
	12	A-2:100	B-2:100	0	0	1667
	13	A-2:100	B-3:100	0	45	2350
	14	A-2:100	B-4:100	0	0	1024
	15	A-2:100	B-5:100	0	59	1880
	16	A-2:100	B-6:100	0	0	2129
	17	A-2:100	B-7: 50	66	112	6231
	18	A-6:100	B-1:100	428	1159	3344
	19	A-6:100	B-2:100	437	1182	3411
	20	A-6:100	B-3:100	514	1391	4013
	21	A-6:100	B-4:100	522	1414	4080
	22	A-6:100	B-5:100	432	1171	3377
	23	A-6:100	B-6:100	471	1275	3678
	24	A-6:100	B-7: 50	488	1722	4312
	25	A-7:100	B-1:100	400	1250	3641
	26	A-6: 10	B-1:190	1620	3260	6621
	27	A-6: 40	B-1:160	578	1720	4121
	28	A-6: 60	B-1:140	523	1530	3821
	29	A-6:140	B-1: 60	628	1239	3662
	30	A-6:160	B-1: 40	1738	3487	7021
	31	A-6:190	B-1: 10	1923	3861	7822

[表2]

表1-2

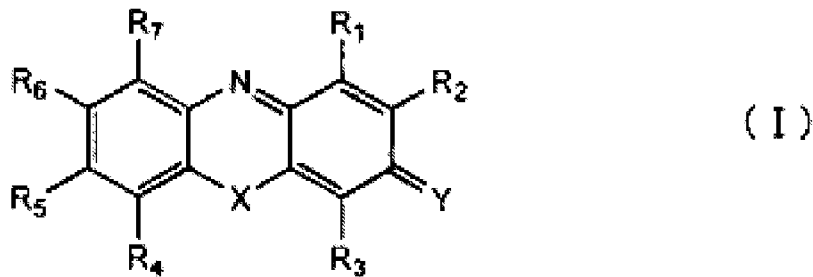
例	No.	(A)含窒素芳香族化合物と添加量(ppm)	(B)スルホン酸化合物と添加量(ppm)	ポリマー生成量(ppm)		
				30分後	60分後	120分後
実施例	32	A-8:100	B-1:100	3028	5577	10120
	33	A-9:100	B-1:100	3120	4979	8143
	34	A-10:100	B-1:100	151	163	248
	35	A-11:100	B-1:100	2128	3549	7248
	36	A-12:100	B-1:100	1720	2649	5439
	37	A-10:100	B-1:200	66	97	101
	38	A-10: 50	B-1: 50	1680	2939	4492
	39	A-10: 10	B-1:190	2890	4471	7022
	40	A-10: 40	B-1:160	110	135	212
	41	A-10:160	B-1: 40	98	120	144
	42	A-10:190	B-1: 10	3011	5670	11089
	43	A-10:100	B-2:100	140	246	377
	44	A-10:100	B-3:100	162	166	180
	45	A-10:100	B-4:100	177	189	308
	46	A-10:100	B-5:100	159	185	233
	47	A-10:100	B-6:100	153	166	278
48	A-10:100	B-7: 50	411	450	472	
比較例	1	DNBP: 250	無し	1896	4929	16072
	2	H-TEMPO:250	無し	0	0	42054
	3	A-1:200	無し	38344	-	-
	4	A-2:200	無し	38791	-	-
	5	A-3:200	無し	34675	-	-
	6	A-4:200	無し	35681	-	-
	7	A-5:200	無し	32698	-	-
	8	A-6:200	無し	38344	-	-
	9	A-7:200	無し	39463	-	-
	10	A-10:200	無し	38385	-	-
	11	A-11:200	無し	39870	-	-
	12	A-12:200	無し	40010	-	-
	13	無し	B-1:200	30700	-	-
	14	無し	B-2:200	31314	-	-
	15	無し	B-3:200	36840	-	-
	16	無し	B-4:200	37454	-	-
	17	無し	B-5:200	31007	-	-
	18	無し	B-6:200	33770	-	-

[0031] 表1に示した結果から、(A)成分の含窒素芳香族化合物と(B)成分のスルホン酸化合物それぞれ単独ではさしたる重合抑制効果しか示さないが、両者を組み合わせることによって、相乗効果が発揮され、長時間に亘って重合抑制効果が持続することが了解されよう。

請求の範囲

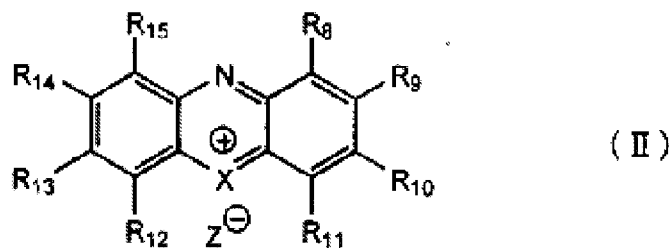
- [1] 芳香族ビニル化合物の製造、精製、貯蔵あるいは輸送工程において、(A) 下記一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で示される含窒素芳香族化合物から選ばれた少なくとも1種と、(B) 下記一般式(V)で示されるスルホン酸化合物を添加することを特徴とする芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。

[化1]



(式中、 $R_1 \sim R_7$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で、脂環式あるいは芳香族構造を有していてもよい。Xは、酸素原子あるいはイオウ原子、Yは酸素原子あるいは窒素原子を示す。)

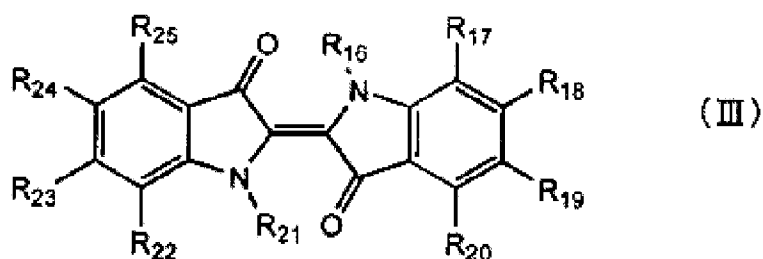
[化2]



(式中、 $R_8 \sim R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直

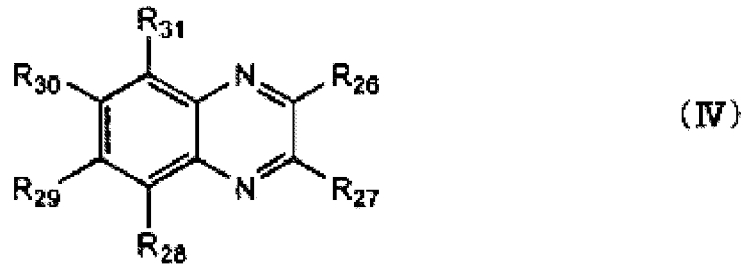
鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で、脂環式あるいは芳香族構造を有していてもよい。Xは、酸素原子あるいはイオウ原子、Yは酸素原子あるいは窒素原子、Zは蟻酸イオン、酢酸イオン、プロピオン酸イオン、硫酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオンを示す。）

[化3]



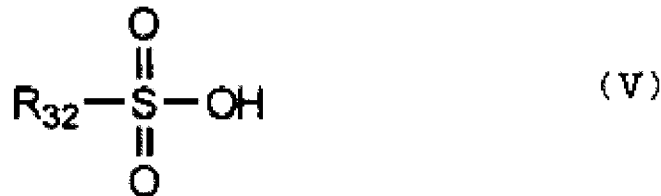
(式中、 $R_{16} \sim R_{25}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を有するモノあるいはジアルキルアミノ基、炭素数6から12のアリール基を有するモノあるいはジアリールアミノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、スルホン酸基を示し、隣接する二つの置換基同士で脂環式あるいは芳香環式構造を有していてもよい。)

[化4]



(式中、 $R_{25} \sim R_{31}$ はそれぞれ独立に水素原子、ヒドロキシル基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基、炭素数2から12の直鎖あるいは分岐のアルケニル基、炭素数6から14のアリール基、アミノ基、炭素数1から12の直鎖あるいは分岐のアルキル基を少なくとも1つ有するアルキル置換アミノ基または炭素数6から14のアリール基を少なくとも1つ有するアリール置換アミノ基を示し、 R_{26} と R_{27} 、 R_{28} と R_{29} 、 R_{29} と R_{30} または R_{30} と R_{31} が、それぞれ互いに結合して脂環式あるいは芳香環式構造を形成していてもよい。)

[化5]



(式中、 R_{32} はヒドロキシル基、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少なくとも1つ持つアルキル置換フェニル基あるいはアルキル置換ナフチル基を示す。)

[2] 前記(A)成分の一般式(I)表示の含窒素芳香族化合物が、メチレンバイオレット、レソルフィン及びフェノチアジン-3-オキサイドから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。

[3] 前記(A)成分の一般式(II)表示の含窒素芳香族化合物が、クレシルバイオレット、チオニン及びメチレンブルーから選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の芳香

族ビニル化合物の重合抑制方法。

- [4] 前記(A)成分の一般式(III)表示の含窒素芳香族化合物が、インジゴ及び／又はインジゴカーミンである請求項1記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。
- [5] 前記(A)成分の一般式(IV)表示の含窒素芳香族化合物がフェナジン、2-メチルフェナジン、2-エチルフェナジン、キノキサリン、2-メチルキノキサリン、2-フェニルキノキサリン、3-アミノ-7-ヒドロキシ-2-メチルフェナジン及びテトラベンゾ[a, c, h, j]テトラベンゾフェナジンからなる群より選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。
- [6] 前記(B)成分の一般式(V)表示のスルホン酸化合物が、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及びジノニルナフタレンスルホン酸から選ばれた少なくとも1種である請求項1ないし5のうちのいずれかに記載の芳香族ビニル化合物の重合抑制方法。
- [7] 前記(A)成分の含窒素芳香族化合物と前記(B)成分のスルホン酸化合物を重量比で5:95~95:5の範囲で組み合わせて添加する請求項1ないし6のうちのいずれかに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/JP2007/055968

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C7/20(2006.01) i, C07C15/46(2006.01) i, C08F2/40(2006.01) i, C08F12/00(2006.01) i</i></p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C07C7/20, C07C15/46, C08F2/40, C08F12/00</i></p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <i>Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007</i> <i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007</i></p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) <i>CAplus (STN), REGISTRY (STN)</i></p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 8-34748 A (Hakuto Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0009] to [0012]; examples (Family: none)</td> <td align="center">1-7</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2003-12708 A (Hakuto Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text; tables 1 to 4; Fig. 1 & US 2004/147797 A1 & EP 1389607 A1 & WO 2002/088054 A1</td> <td align="center">1-7</td> </tr> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 7-166152 A (Hakuto Co., Ltd., Tosoh Corp.), 27 June, 1995 (27.06.95), Full text; tables 1, 2 & US 5824829 A</td> <td align="center">1-7</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 8-34748 A (Hakuto Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0009] to [0012]; examples (Family: none)	1-7	A	JP 2003-12708 A (Hakuto Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text; tables 1 to 4; Fig. 1 & US 2004/147797 A1 & EP 1389607 A1 & WO 2002/088054 A1	1-7	A	JP 7-166152 A (Hakuto Co., Ltd., Tosoh Corp.), 27 June, 1995 (27.06.95), Full text; tables 1, 2 & US 5824829 A	1-7
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 8-34748 A (Hakuto Co., Ltd.), 06 February, 1996 (06.02.96), Claims; Par. Nos. [0002], [0009] to [0012]; examples (Family: none)	1-7												
A	JP 2003-12708 A (Hakuto Co., Ltd.), 15 January, 2003 (15.01.03), Full text; tables 1 to 4; Fig. 1 & US 2004/147797 A1 & EP 1389607 A1 & WO 2002/088054 A1	1-7												
A	JP 7-166152 A (Hakuto Co., Ltd., Tosoh Corp.), 27 June, 1995 (27.06.95), Full text; tables 1, 2 & US 5824829 A	1-7												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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	“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)	“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	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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													
“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)	“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													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search 09 April, 2007 (09.04.07)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 17 April, 2007 (17.04.07)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/055968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-277413 A (Hakuto Co., Ltd.), 02 October, 2003 (02.10.03), Full text; table 1 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C07C7/20(2006.01)i, C07C15/46(2006.01)i, C08F2/40(2006.01)i, C08F12/00(2006.01)i									
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.Cl. C07C7/20, C07C15/46, C08F2/40, C08F12/00									
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2007年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2007年</td> </tr> </table>		日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2007年	日本国実用新案登録公報	1996-2007年	日本国登録実用新案公報	1994-2007年
日本国実用新案公報	1922-1996年								
日本国公開実用新案公報	1971-2007年								
日本国実用新案登録公報	1996-2007年								
日本国登録実用新案公報	1994-2007年								
国際調査で使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) CAplus(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							
X	JP 8-34748 A (伯東株式会社) 1996.02.06, 【特許請求の範囲】, 【0002】, 【0009】 - 【0012】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-7							
A	JP 2003-12708 A (伯東株式会社) 2003.01.15, 全文, 【表1】 - 【表4】, 【図1】 & US 2004/147797 A1 & EP 1389607 A1 & WO 2002/088054 A1	1-7							
A	JP 7-166152 A (伯東株式会社, 東ソー株式会社) 1995.06.27, 全文, 【表1】, 【表2】 & US 5824829 A	1-7							
<input checked="" 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 09.04.2007	国際調査報告の発送日 17.04.2007								
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) 油科 壮一 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	4V 3850							

C (続き) . 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 2003-277413 A (伯東株式会社) 2003. 10. 02, 全文, 【表 1】 (ファ ミリーなし)	1-7