



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월10일

(11) 등록번호 10-1877069

(24) 등록일자 2018년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 7/20 (2006.01) **C07B 63/04** (2006.01)
C07C 39/06 (2006.01) **C07C 49/647** (2006.01)
(21) 출원번호 **10-2012-7031218**
(22) 출원일자(국제) **2011년05월10일**
심사청구일자 **2016년04월12일**
(85) 번역문제출일자 **2012년11월29일**
(65) 공개번호 **10-2013-0122517**
(43) 공개일자 **2013년11월07일**
(86) 국제출원번호 **PCT/US2011/035934**
(87) 국제공개번호 **WO 2011/152961**
국제공개일자 **2011년12월08일**
(30) 우선권주장
12/793,226 2010년06월03일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020000068400 A*
US05616774 A*
US04040911 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
제너럴 일렉트릭 캄파니
미합중국 뉴욕 (우편번호 12345) 웨넥테디 원 리
버 로우드
(72) 발명자
라이 비노드 쿠마르
인도 카르나타카 560038 방갈로 인디라나가르 퍼
스트 스테이지 7번 크로스 1층 235
엘딘 셰리프
미국 텍사스주 77380 더 우드랜즈 그로간스 밀 로
드 9669 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김예훈

(54) 발명의 명칭 **비닐 방향족 단량체 중합을 저해하는 방법 및 조성물**

(57) 요약

본 발명은 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌 단량체의 중합을 이의 고온 가공 동안, 또는 중합체 함유 생성물의 저장 또는 운송 동안 저해하기 위한 방법 및 조성물을 제공한다. 본 조성물은 퀴논 메타이드 유도체(A) 및 페놀 화합물(B)의 조합을 포함한다. 본 방법은 단량체 100만 부 당 약 1 내지 10,000 ppm의 상기 조합을 단량체 함유 매질에 첨가하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

킹 메리

미국 텍사스주 77380 더 우드랜즈 그로간스 밀 로드 9669 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스

링크 존

미국 텍사스주 77338 험블 7번 스트리트 603 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스

수비아 알라가르사미 에이

인도 카르나타카 560066 방갈로 화이트필드 로드 이피아이피 122 지이 인디아 테크놀로지 센터 퍼브 이티 리미티드

헤링튼 에이치 켈리

미국 텍사스주 77713 버몬트 하이웨이 90 웨스트 10658 지이 워터 앤드 프로세스 테크놀로지스

명세서

청구범위

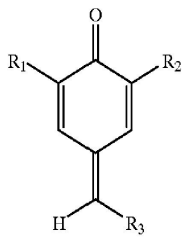
청구항 1

(A) 하기 화학식 1의 퀴논 메타이드 유도체; 및

(B) 하기 화학식 2a의 페놀 화합물

을 포함하는 화합물의 중합 저해 유효량을, 비닐 방향족 단량체에 첨가함을 포함하는, 비닐 방향족 단량체의 중합을 저해하는 방법:

[화학식 1]

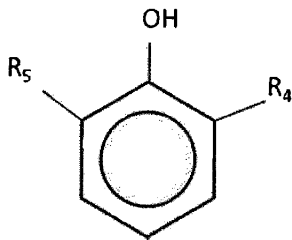


[상기 식에서,

R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, C₄-C₁₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬 또는 C₇-C₁₅페닐알킬이고;

R₃은 아릴; 또는 C₁-C₆알킬, 알콕시, 하이드록시, 니트로, 아미노, 카복시 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다]

[화학식 2a]



[상기 식에서,

R₄ 및 R₅는 동일하거나 상이할 수 있고, C₁-C₂₀알킬, C₁-C₃₀아르알킬 및 치환된 C₁-C₃₀아르알킬로부터 선택된다].

청구항 2

제 1 항에 있어서,

(A):(B)의 중량비가 90:10 내지 10:90인 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

퀴논 메타이드 유도체(A)가 2,6-다이-t-부틸-4-벤질이덴-사이클로헥사-2,5-다이엔온인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

페놀 화합물(B)이 2,6-다이-t-부틸 페놀인 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

비닐 방향족 단량체가 스티렌 단량체를 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

(A):(B)의 중량비가 70:30인 방법.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

스티렌 단량체를 가열하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 8

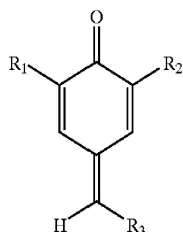
제 5 항에 있어서,

스티렌 단량체를 증류하여 이로부터 불순물을 제거하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

(A) 하기 화학식 1의 퀴논 메타이드 유도체 및 (B) 하기 화학식 2a의 페놀 화합물이 액체 담체에 용해되거나 분산되어 있는 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물:

[화학식 1]

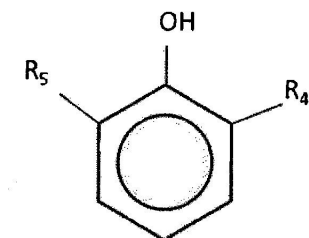


[상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 독립적으로 H, C_4-C_{18} 알킬, C_5-C_{12} 사이클로알킬 또는 C_7-C_{15} 페닐알킬이고;

R_3 은 아릴; 또는 C_{1-6} 알킬, 알콕시, 하이드록시, 니트로, 아미노, 카복시 또는 이들의 조합으로 치환된 아릴이다]

[화학식 2a]



[상기 식에서,

R_4 및 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1-C_{20} 알킬, C_1-C_{30} 아르알킬 및 치환된 C_1-C_{30} 아르알킬로부터 선택된다].

청구항 10

제 9 항에 있어서,

(A) 및 (B)가 90:10 내지 10:90의 중량비로 존재하는 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

퀴논 메타이드 유도체(A)가 2,6-다이-*t*-부틸-4-벤질이덴-사이클로헥사-2,5-다이엔온인 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

페놀 화합물(B)이 2,6-다이-*t*-부틸 페놀인 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

액체 담체가 무극성 유기 용매를 포함하고, (A) 및 (B)가 둘다 상기 용매에 용해된 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

무극성 유기 용매가 중질 방향족 나프타 또는 자일렌을 포함하는 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 15

제 9 항에 있어서,

스티렌 단량체를 추가로 포함하는 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 단량체 제조 및 정제와 같은 공정 동안, 및 상기 단량체를 함유하는 생성물의 저장 및 운송 동안 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌 단량체의 목적하지 않은 중합을 저해하기 위한 방법 및 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리스티렌은 많은 바람직한 특성을 갖는 열가소성 물질이다. 폴리스티렌은 맑고, 투명하고, 쉽게 착색되고, 용이하게 제조된다. 스티렌 중합체의 부류는 폴리스티렌 자체, 스티렌과 다른 비닐 단량체의 공중합체, 스티렌의 유도체의 중합체 및 폴리스티렌 및 스티렌 함유 공중합체와 엘라스토머의 혼합물을 포함한다.

[0003] ABS(아크릴로니트릴 부타다이엔 스티렌) 수지는 내구성의 온도 및 용매 내성 엘라스토머로서 수 년 동안 상업적으로 폭발적인 인기를 얻었다. 반면에, 스티렌 플라스틱은 발포체 및 필름을 비롯한 포장, 코팅, 기기 제작, 가정용품 및 장난감, 조명 기구 및 건설 재료를 위해 통상적으로 사용되었다.

[0004] 가열하거나 빛에 노출된 경우, 스티렌 단량체가 쉽게 중합된다는 것은 널리 공지되어 있다. 열 중합은 빠르다. 실제로, 중합은 온도 증가에 따라 증가한다. 상기 중합은 스티렌 단량체의 제조, 가공, 취급, 저장 및 사용의 많은 단계 동안 바람직하지 않다.

[0005] 스티렌을 제조하기 위한 통상의 산업적인 방법은 불순물을 제거하기 위한 증류를 비롯한 다양한 정제 공정을 포함한다. 불행하게도, 고온에서 수행된 정제 작업은 증가된 속도의 목적하지 않은 중합을 야기한다. 단량체 정제 공정 동안의 중합, 예컨대, 열 중합은 목적 단량체의 최종 생성물의 손실뿐만 아니라 공정 장치상에서 중합체 형성 또는 응집에 의해 초래된 생산 효율의 손실을 야기한다. 열이 필요한 작업에서, 상기 응집은 열 전달 효율에 역효과를 나타낸다.

발명의 내용

[0006] 본 발명의 양상에 따라, 비닐 방향족 단량체, 예컨대 스티렌 단량체, 즉 에틸벤젠의 중합을 저해하는 방법이 제공된다. 본 방법은 조합 처리의 중합 저해 유효량을 단량체 매질에 첨가함을 포함한다. 조합 처리는 퀴논 메타이드 유도체(A) 및 페놀 화합물(B)을 포함한다. 단량체 100만 부를 기준으로 (A) 및 (B)의 합량 약 1 내지 10,000 ppm이, 필요한 비닐 방향족 단량체와 접촉된다. 본 발명의 다른 양상에서 본 방법은 단량체를 가열하는 단계를 포함할 수 있고, 본 발명의 또 다른 양상에서 단량체는 이로부터 불순물을 제거하기 위해 증류될 수 있다.

[0007] 본 발명의 또 다른 양상에서, 퀴논 메타이드 유도체(A) 및 페놀 화합물(B)이 액체 담체에 용해되거나 분산되어 있는 비닐 방향족 단량체 중합 방지 조성물이 제공된다.

[0008] 본 발명의 또 다른 양태에서, 퀴논 메타이드 유도체(A)는 2,6-다이-t-부틸-4-벤질이텐-사이클로헥사-2,5-다이엔온이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 양상에서, 페놀 화합물(B)은 2,6-다이-t-부틸페놀이다.

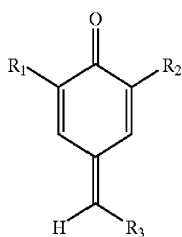
[0010] 또 다른 예시적인 양태에서, 무극성 유기 용매와 같은 액체 담체에 용해되거나 분산된 (A) 및 (B)의 조합 처리가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 본 발명에 따라, 퀴논 메타이드 유도체(A) 및 페놀 화합물(B)은 둘다 스티렌과 같은 비닐 방향족 단량체의 중합을 저해하기 위해 함께 사용된다.

[0012] 퀴논 메타이드 유도체는 일반적으로 하기 화학식 1로 표시된다:

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 식에서,

[0016] R₁ 및 R₂는 독립적으로 H, C₄-C₁₈알킬, C₅-C₁₂사이클로알킬 또는 C₇-C₁₅페닐알킬이다.

[0017] 바람직하게는, R₁ 및 R₂는 t-부틸, t-아밀, t-옥틸, 사이클로헥실, α-메틸벤질 또는 α, α-다이메틸벤질이고; t-부틸, t-아밀 또는 t-옥틸이 가장 바람직하다.

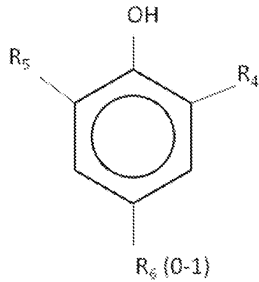
[0018] R₃은 바람직하게는 아릴; 또는 C₁-C₆알킬, 알콕시, 하이드록시, 니트로, 아미노, 카복시 또는 이들의 혼합물로 치환된 아릴이다.

[0019] 상기 화합물의 제조 방법은 미국특허 제 4,032,547 호(이의 내용은 전체로 참고로서 본원에 혼입된다)에서 발견할 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 퀴논 메타이드 유도체가 2,6-다이-t-부틸-4-벤질이텐-사이클로헥사-2,5-다이엔온이다.

[0021] 이용될 수 있는 페놀 화합물(B)은 일반적으로 하기 화학식 2로 표시된다:

[0022] [화학식 2]



[0023]

[0024] 상기 식에서,

[0025] R_4 및 R_5 는 동일하거나 상이할 수 있고, C_1 - C_{20} 알킬, C_1 - C_{30} 아르알킬 및 치환된 C_1 - C_{30} 아르알킬로부터 선택되고;

[0026] 존재하는 경우, R_6 은 C_1 - C_{20} 알킬, 티오펜올, 치환된 티오펜올, C_1 - C_{40} 알칸산 에스터, C_1 - C_{30} 아르알킬, 치환된 C_1 - C_{30} 아르알킬, C_1 - C_6 알킬아미노, C_1 - C_6 알콕시, 아민, 다핵 아릴 및 치환된 다핵 아릴로부터 선택된다.

[0027] 현재, 바람직한 페놀 화합물(B)은 2,6-다이-t-부틸페놀이다. 페놀의 예는 2,6-다이프로필페놀, 2,6-다이에틸페놀 및 2,6-다이메틸페놀을 포함한다. 또한, 상기 화학식 2에서 R_4 , R_5 및 R_6 이 모두 존재하는 장애 페놀이 예로서 언급된다. 이들은 하기 화합물을 포함한다:

[0028] 2,6-다이-t-부틸-4-메틸페놀;

[0029] 4,4'-티오비스-(6-t-부틸-2-메틸페놀);

[0030] 옥타데실 3-(3',5'-다이-t-부틸-4'-하이드록시페닐)프로피오네이트;

[0031] 4,4'-메틸렌비스(2,6-다이-t-부틸페놀);

[0032] 1,3,5-트라이메틸-2,4,6-트리스(3,5-다이-t-부틸-4-하이드록시벤질)벤젠;

[0033] 2,6-다이-t-부틸- α -다이메틸아미노-p-크레솔;

[0034] 2,6-다이-t-부틸-4-s-부틸페놀;

[0035] 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-t-부틸페놀);

[0036] 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-t-부틸페놀);

[0037] 2,2'-메틸렌비스(6-(1-메틸사이클로헥실)-p-크레솔; 및

[0038] 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-사이클로헥실페놀).

[0039] 본 발명의 조성물은 가공 조건하에 비닐 방향족 단량체의 중합을 저해하기에 효과적이다. 이러한 가공 조건은 비제한적으로 제조, 정제, 증류 및 진공 증류 공정을 포함한다.

[0040] 예를 들어, 스티렌은 전형적으로 95℃ 내지 125℃의 온도에서 가공된다. 본 발명의 조성물은 이러한 범위의 온도에서 스티렌의 중합을 저해하기에 효과적이다.

[0041] 본 발명의 조성물에 의해 처리되는 비닐 방향족 단량체는 비제한적으로 스티렌, 브로모스티렌, 다이비닐벤젠 및 α -메틸스티렌을 포함한다. 본 발명의 조성물은 스티렌 단량체의 중합을 저해하기에 특히 효과적이다.

[0042] 본 발명의 방법에서 사용된 퀴논 메타이드 유도체(A) 및 페놀 화합물(B)의 총량은 비닐 방향족 단량체의 중합을 저해하기에 충분한 양이다. 이러한 양은 비닐 방향족 단량체가 가공되는 조건, 시스템 중의 오염물 및 시스템의 온도에 따라 달라질 것이다. 더 높은 가공 온도 및 더 많은 단량체 오염물에서 더 많은 양의 저해 조성물이 요구된다.

[0043] 본 발명의 목적에 대하여 용어 "저해 유효량"은 비닐 방향족 단량체 중합을 저해하기에 효과적인 양이다. 바람직하게는, 상기 양은 단량체 100만 부 당 약 1 부 내지 약 10,000부의 퀴논 메타이드 유도체 및 페놀 화합물의 합량의 범위이다. 가장 바람직하게는, 상기 양은 단량체 100만 부 당 약 1 내지 1,000 부의 범위이다.

- [0044] 따라서, 필적하는 처리 수준에서 측정시 화합물을 단독으로 사용하여 수득되는 것보다 더욱 효과적인 비닐 방향족 단량체 중합 저해 처리를 생성하는 것이 가능하다. 성분들 사이의 이러한 상승 작용 또는 강화된 활성은 각각의 성분의 농도를 낮출 수 있고 중합 저해의 적합한 수준을 성취하면서 요구되는 중합 저해제의 총량(특히 더 높은 온도에서)을 낮출 수 있다.
- [0045] 이처럼, 페놀계 화합물에 대한 퀴논 메타이드 유도체의 중량비는 일반적으로 약 90:10 내지 약 10:90의 범위일 수 있다. 약 70:30의 중량비가 가장 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 조성물은 별도의 개별적인 성분으로서 또는 성분의 조합으로서 가공 시스템의 임의의 지점에서 임의의 통상적인 방법에 의해 비닐 방향족 단량체로 도입될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 조성물은 적합한 액체 담체 또는 용매를 사용하여 분산액 또는 용액으로서 비닐 방향족 단량체에 첨가될 수 있다. 조성물의 개별적인 성분 및 처리될 비닐 방향족 단량체와 상용성인 임의의 용매가 사용될 수 있다. 단량체에 추가적인 불순물을 도입하는 것을 피하기 위해 단량체에 첨가되는 저해제를 단량체 중에 용해하는 것이 종종 바람직하다. 액체 담체의 예는 무극성 유기 용매, 예컨대 중질 방향족 나프타 및 자일렌을 포함한다.
- [0048] 본 발명의 방법은 단량체의 중합에 기인한 또는 이에 의해 야기된, 가공 장치, 예컨대 스티렌 단량체의 분리 및 정제 공정에서 사용된 장치의 오염을 억제할 수 있다. 본 발명은 스티렌 단량체(즉, 에틸벤젠)의 제조 및 가공(예를 들어, 열을 이용) 동안 사용된 공정 저해제로서, 및 저장 및 취급 동안 중합을 저해하기 위해 스티렌 단량체와 조합된 생성물 저해제로서 사용될 수 있다.
- [0049] 이제 본 발명은 본 발명의 예시로서 간주되어야 하고 어떤 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 간주되지 않아야 하는 하기 실시예와 함께 기재될 것이다.
- [0050] **실시예**
- [0051] 115 내지 120℃에서 스티렌의 열 중합에 대한 QM(퀴논 메타이드) 및 2,6-다이-*t*-부틸 페놀의 조합 처리의 효과를, 하기 과정을 이용하는 중합체 형성과 비교하여 평가하였다.
- [0052] 아르곤(Ar) 기체 주입구, 물 냉각 응축기 및 샘플 배출구가 장착된 250 ml RB 플라스크를 110 ml의 스티렌 및 후보 중합 저해제(600 ppm(w/v))로 충전하였다. 플라스크를 아르곤으로 10분 동안 퍼징하였다. 이어서, 플라스크를 115 내지 120℃에서 자동 온도 조절 장치로 조절된 오일-욕에 담그고, 계속해서 아르곤으로 퍼징하면서 가열하였다. 온도가 115℃가 되었을 때, 스톱시계를 시작하고 이 시간을 영점 시간으로서 간주하였다. 약 5 ml의 샘플을 4시간 이하 동안 여러 시간 간격으로 플라스크로부터 제거하고, 약 40 ml의 메탄올에 붓기 전에 정확하게 측정하여 스티렌 중합체를 침전시켰다. 침전된 폴리스티렌을, 사용 전에 미리 칭량된 기체 막 필터로 여과하였다. 중합체를 100℃에서 건조하고 칭량하였다.
- [0053] 스티렌 중합 결과를 하기 표 1에 나타냈다.
- [0054] 하기 표 1은 2,6-*t*-부틸 페놀(DTBP) 및 QM의 다양한 비율에 따라 약 600 ppm의 생성 지연제 복용 시간의 함수로서 115 내지 120℃에서 형성된 폴리스티렌의 양을 나타낸다.

표 1

시간 (분)	중합체 중량(mg)						
	QM (순수) 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

[0055]

[0056] 이상 본 발명의 특정 양태를 나타내고 설명하였지만, 첨부된 청구범위에 정의된 본 발명의 사상 및 범주에서 벗어남이 없이 만들어질 수 있는 임의의 변화 또는 변형도 포괄하고자 한다.