

(此處由本局於收  
文時黏貼條碼)

公告本

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96110208

※申請日期：96年03月23日

※IPC分類：C08F 7/40 (2006.01)

## 一、發明名稱：

C08F 17/00 (2006.01)

(中) 抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法

(英) A process for inhibiting polymerization of an aromatic vinyl compound

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 伯東股份有限公司

(英) HAKUTO CO., LTD.

代表人：(中) 1. 淺井宏

(英)

地址：(中) 日本國東京都新宿區新宿一丁目一番一三號

(英) 1-13, Shinjuku 1-chome, Shinjuku-ku, Tokyo 160-8910, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 中嶋淳一

(英) NAKAJIMA, JUNICHI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓名：(中) 谷崎青磁

(英) TANIZAKI, SEIJI

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

## 四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利  主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/03/08 ; 2006-062240  無主張優先權

2. 日本 ; 2006/03/24 ; 2006-082571  有主張優先權

3. 日本

; 2006/03/24 ; 2006-082572 有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法

根據本發明，係提供於芳香族乙烯化合物之製造、精製、貯藏或輸送步驟，抑制初期的聚合為必然之事，經過長時間有效地抑制聚合，且為處理性優異的抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法。

本發明係有關於芳香族乙烯化合物之製造、精製、貯藏或輸送步驟，添加由含氮芳香族化合物和磺酸化合物之組合所成之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法。

## 六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(1)

**九、發明說明****【發明所屬之技術領域】**

本發明係關於於芳香族乙烯化合物之製造、精製、貯藏或運送步驟中，抑制芳香族乙烯化合物或含有此之製程流體的聚合之方法。

**【先行技術】**

芳香族乙烯化合物，尤其是苯乙烯係作為聚苯乙烯、合成橡膠、ABS 樹脂等之製造原料為產業上非常重要的化合物，工業性大量生產著。

通常，芳香族乙烯化合物極易聚合，於製造或精製步驟藉加熱等要因易於聚合，降低芳香族乙烯化合物單體的獲率，再者對相關設備中產生污垢（污物）阻礙設備的運轉等的問題。建議於製程流中添加抑制聚合劑的方法，作為該對策供實際使用。如建議使用苯酚、亞硝基苯酚、硝基苯酚的方法（例如參照專利文獻 1）或使用哌啶-1-羥基的方法（例如參照專利文獻 2），併用硝基苯酚和哌啶-1-羥基的方法（例如參照專利文獻 3），組合烷基磺酸和二烷基羥基胺的方法（例如參照專利文獻 4），使用組合磷酸酯和烷基磺酸的方法（例如參照專利文獻 5），用以抑制於烯烴製程之黏度上升添加苯酚系、胺系、亞硝基系抑制聚合劑和十二烷基苯磺酸及該鹽之方法（例如參照專利文獻 6），用於防止於處理乙烯化合物步驟產生污垢添加苯醌系、對苯二酚系、亞硝基系、苯二胺等之胺系抑制聚合

(2)

劑和十二烷基苯磺酸及該鹽之方法（例如參照專利文獻 7）。其中大多使用硝基苯酚之 2,6-二硝基苯酚（DNP）、2,6-二硝基-4-甲基苯酚、2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚（DNBP），作為芳香族乙烯化合物之抑制聚合劑。但此等藥劑顯示聚合反應抑制力有緩慢地降低的傾向，因相當於有毒物質，該處理時須嚴加注意。為此強烈期望維持此等藥劑的控制聚合效果，得降低該使用量。

[專利文獻 1]特開昭 63-316745 號公報

[專利文獻 2]特開平 1-165534 號公報

[專利文獻 3]特開平 6-166636 號公報

[專利文獻 4]美國發明第 4,654,450 號說明書

[專利文獻 5]美國發明第 4,425,223 號說明書

[專利文獻 6]特開平 7-166152 號公報

[專利文獻 7]特開平 8-34748 號公報

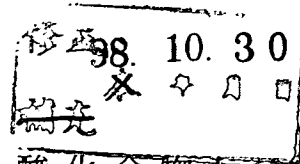
### 【發明說明】

〔發明所欲解決之課題〕

因此，本發明的目的在於提供於芳香族乙烯化合物之製造、精製、貯藏或運送輸送步驟，抑制初期的聚合為必然之事，經過長時間有效地抑制聚合，且為處理性優異的抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法。

〔用以解決課題之手段〕

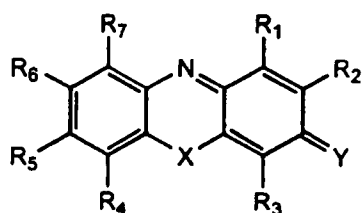
本發明者們詳細檢討乙烯化合物的聚合反應的特性之



結果，找出藉使用特定的含氮芳香族化合物和磺酸化合物之組合，較之各自單獨使用時可得抑制聚合優異之協同效應，以至完成本發明。

即，有關申請專利範第 1 項之發明，其特徵為：於芳香族乙烯化合物之製造、精製、貯藏或輸送步驟，添加 (A) 至少 1 種選自由下述一般式 (I)、(II)、(III) 及 (IV) 所示之含氮芳香族化合物，和 (B) 下述一般式 (V) 所示之磺酸化合物之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法。

[化 1]

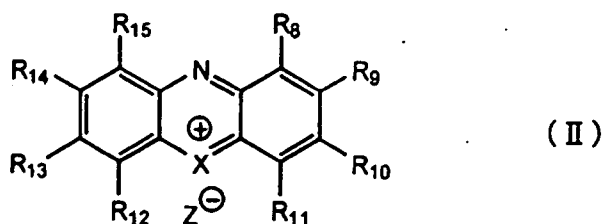


(I)

(式中， $R_1 \sim R_7$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 之芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基、磺酸基，於鄰接 2 個取代基，可具有脂環式或芳香族結構；X 為氧原子或硫原子，Y 為氧原子或氮原子；)

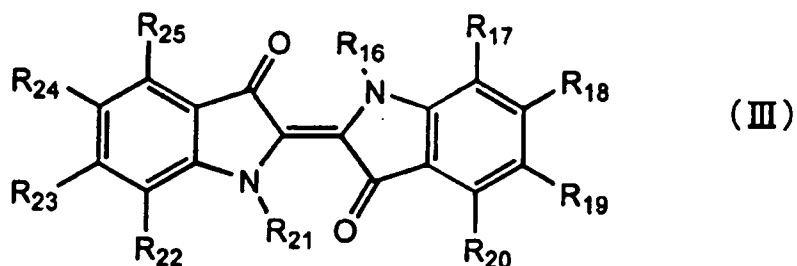
(4)

[化 2]



( 式中， $R_8 \sim R_{15}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 之芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基，磺酸基，於鄰接 2 個取代基，可具有脂環式或芳香族結構；X 為氧原子或硫原子，Z 為甲酸離子、乙酸離子、丙酸離子、硫酸離子、氯化物離子、硝酸離子； )

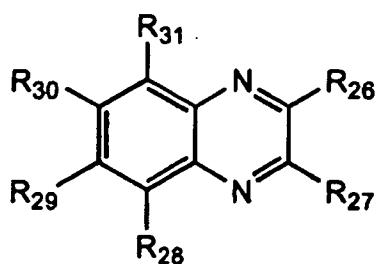
[化 3]



(5)

( 式中， $R_{16} \sim R_{25}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 的芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基、磺酸基，於鄰接 2 個取代基可具有脂環式或芳香環式結構； )

[化 4]



(IV)

( 式中、 $R_{26} \sim R_{31}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、至少具有 1 個碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代胺基或至少具有 1 個碳數 6~14 的芳基之芳基取代胺基， $R_{26}$  和  $R_{27}$ 、 $R_{28}$  和  $R_{29}$ 、 $R_{29}$  和  $R_{30}$  或  $R_{30}$  和  $R_{31}$  可各自相互鏈結形成脂環式或芳香環式結構； )

(6)

[化 5]



(式中， $\text{R}_{32}$  為羥基、碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基、至少具有 1 個碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代苯基或烷基取代萘基。)

有關申請專利範圍第 2 項之發明，係如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (I) 所示之含氮芳香族化合物，係至少 1 種選自亞甲基紫、試鹵靈及吩噻嗪-3-氧化物。

申請專利範圍第 3 項之發明，係如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (II) 所示之含氮芳香族化合物，係至少 1 種選自甲酚紫、硫堿及亞甲基藍。

申請專利範圍第 4 項之發明，係如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (III) 所示之含氮芳香族化合物，係靛藍及 / 或磺化靛藍。

申請專利範圍第 5 項之發明，係如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (IV) 所示之含氮芳香族化合物，係至少 1 種選自由吩嗪、2-甲基吩嗪、2-乙基吩嗪、喹啉、2-甲基

(7)

喹啉、2-苯基喹啉、3-胺基-7-羥基-2-甲基吩嗪及四苯并[a, c, h, j]吩嗪所成群。

申請專利範圍第 6 項之發明，係如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (B) 成分之一般式 (V) 所示之磺酸化合物，係至少 1 種選自由甲苯磺酸、二甲苯磺酸、異丙苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十五烷基苯磺酸及二壬基萘磺酸。

申請專利範圍第 7 項之發明，係如申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中添加該 (A) 成分之含氮芳香族化合物和該 (B) 成分之磺酸化合物以重量比 5 : 95 ~ 95 : 5 的範圍組合。

[ 發明效果 ]

根據本發明，得有效抑制芳香族乙烯化合物或含有此之製程流體之聚合，且因該效果可長時間持續，對相關裝置內的污垢（污物）產生量極小化，且有助於設備的安全運轉、削減生產成本等優點。

[ 用以實施發明之最佳型態 ]

本發明之抑制聚合之對象的步驟，係芳香族乙烯化合物的製造步驟，製造後之芳香族乙烯化合物的精製步驟，貯藏、保管已精製之芳香族乙烯化合物之貯藏步驟，亦包含與含芳香族乙烯化合物步驟連接的隨動裝置類、附帶設備類、及含此等之循環系或回收系。具體性有芳香族乙烯

## (8)

化合物製造步驟中烷基芳香族化合物的脫氫反應塔或合成反應塔，反應後的反應物排出線或回收循環管線，精製步驟中對精製塔的芳香族乙烯化合物的送料配管或預熱管線及冷卻管線再之循環管線，貯藏步驟中的保管槽或貯藏、運輸槽及輸送槽再之該運輸管線等。

作為芳香族乙烯化合物，為苯乙烯及具有碳數 1~10 的烷基之烷基苯乙烯、具有  $\alpha$  位之碳數 1~10 的烷基的  $\alpha$ -烷基苯乙烯、具有  $\beta$  位之碳數 1~10 的烷基的  $\beta$ -烷基苯乙烯等具有聚合性乙烯基的苯乙烯衍生物。具體性有：苯乙烯、甲基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、乙基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、丙基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、丁基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、辛基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、壬基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、二癸基苯乙烯（鄰位體、間位體、對位體及此等之混合物）、 $\alpha$ -甲基苯乙烯（2-苯基丙烯）、1-苯基-1-丙烯（ $\beta$ -甲基苯乙烯：順式體、反式體、及該混合物）、2-苯基-2-丁烯（順式體、反式體、及該混合物）、二苯乙烯（順式體、反式體、及該混合物）等。

抑制此等芳香族乙烯化合物之聚合所使用的（A）成分之一般式（I）~（IV）所示之含氮芳香族化合物，係雜原子並具有環狀結構，此等化合物之中，一般式（I）及（II）所示之多環式亞胺化合物，係（I）式中， $R_1 \sim R_7$

(9)

及 ( II ) 式中， $R_8 \sim R_{15}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 之芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基，磺酸基。又於鄰接 2 個取代基，可具有脂環式或芳香族結構。X 為氧原子或硫原子，Y 為氧原子或氮原子。Z 若為多環式亞胺化合物和氯化物形成之陰離子則無特別限制，一般可例示甲酸離子、乙酸離子、丙酸離子等有機酸陰離子，氯化物離子、硫酸離子、硝酸離子等無機酸陰離子。具體性作為多環式亞胺化合物例，例舉試鹵靈、亞甲基紫、吩噻嗪-3-氧化物、甲酚紫乙酸酯、硫堿、亞甲基紫等。

又，一般式 ( III ) 所示之靛藍化合物，式中， $R_{16} \sim R_{25}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 的芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基、磺酸基，可於鄰接 2 個取代基具有脂環式或芳香環式結構。具體性作為靛藍化合物，例舉靛藍、磺化靛藍等。此等化合物存於結構性互變異構體，但靛藍亦含此等互變異構體化合物。

又，一般式 ( IV ) 所示之化合物，式中， $R_{26} \sim R_{31}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷

(10)

基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、至少具有 1 個碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代胺基或至少具有 1 個碳數 6~14 的芳基之芳基取代胺基， $R_{26}$  和  $R_{27}$ 、 $R_{28}$  和  $R_{29}$ 、 $R_{29}$  和  $R_{30}$  或  $R_{30}$  和  $R_{31}$  可各自相互鏈結形成脂環式或芳香環式結構。作為該具體性化合物，例舉吩嗪、2-甲基吩嗪、2-乙基吩嗪、喹啉、2-甲基喹啉、2-苯基喹啉、3-胺基-7-羥基-2-甲基吩嗪及四苯并[a, c, h, j]吩嗪。

和此等 (A) 成分之一般式 (I) ~ (IV) 所示之含氮芳香族化合物組合所用之 (B) 成分之上述一般式 (V) 所示之磺酸化合物，式中， $R_{32}$  為羥基、碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基、至少具有 1 個碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代苯基或烷基取代萘基之磺酸化合物，選自此等之 1 種或 2 種以上。作為磺酸化合物的具體例，有硫酸、甲苯磺酸、二甲苯磺酸、異丙苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十五烷基苯磺酸及二壬基萘磺酸。尤其以對芳香族乙烯化合物的溶解性、價格等較佳為十五烷基苯磺酸、十二烷基苯磺酸。

本發明之 (A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物的混合比，按照作為目的的抑制芳香族乙烯化合物的聚合的程度，適當決定之，無一律性規定，但一般性對於作為對象的芳香族乙烯化合物之 (A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物以重量比為 95 : 5 ~ 5 : 95，以 80 : 20 ~ 20 : 80 為宜，較佳為 70 : 30 ~

(11)

30 : 70 的範圍組合添加。

對 (A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物之該步驟的添加量，依照作為對象的步驟之條件、抑制聚合之必要度等而異，無一律性規定，但一般性對於作為對象的芳香族乙烯化合物，(A) 成分之含氮芳香族化合物為 1~3000ppm，以 10~2000ppm 為宜，較佳為 100~1000ppm，(B) 成分之磺酸化合物為 1~3000ppm，以 10~2000ppm 為宜，較佳為 100~1000ppm。此等的添加量，找出發揮為對象之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之效果作為適當的範圍，若小於此範圍則效果不足，又即使多於此範圍效果已足夠，添加量比例之效果不會變大，以經濟性觀點不宜。

本發明之添加 (A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物於步驟時無特別限定，但通常自芳香族乙烯聚合，成為污垢的問題化之處添加於上流的製程。如苯乙烯係藉一般性乙苯的脫氫反應所製造，因將已產生的苯乙烯和未反應乙苯連續性蒸餾分離，供給於該乙苯氫脫後的蒸餾塔群。

本發明之對 (A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物之該步驟的添加方法無特別限定，但通常總括添加於某特定之處，或區分數處分散添加等方法，得適當選擇。此時，得各自分別添加該 (A) 成分和 (B) 成分，但將兩者以合適的混合比的該製程流體的相同液體，例如若為苯乙烯時溶解為乙苯或粗苯乙烯添加，實際上是

(12)

非常方便的。

本發明除該 (A) 成分和 (B) 成分以外，無損及本發明之效果的範圍併用公知的其他抑制聚合劑，則不限於此。

### 【實施方式】

〔實施例〕

藉實施例進一步詳細說明本發明，但本發明不限於以下的實施例。

〔評估所用的化合物〕

(A) 成分 (含氮芳香族化合物)

A-1：亞甲基紫 (東京化成工業股份有限公司製)

A-2：試鹵靈 (東京化成工業股份有限公司製)

A-3：甲酚紫 (Aldrich Chemical 股份有限公司製)

A-4：硫堿 (Aldrich Chemical 股份有限公司製)

A-5：亞甲基藍 (東京化成工業股份有限公司製)

A-6：靛藍

A-7：磺化靛藍

A-8：喹啉

A-9：1-甲基喹啉

A-10：吩嗪

A-11：3-胺基-7-羥基-2-甲基喹啉

A-12：四苯并[a、c、h、j]吩嗪

(13)

## (B) 成分 ( 磺酸化合物 )

B-1 : 十二烷基苯磺酸

B-2 : 十五烷基苯磺酸

B-3 : 二甲苯磺酸

B-4 : 異丙苯磺酸

B-5 : 對甲苯磺酸

B-6 : 甲磺酸

B-7 : 硫酸 ( 98% )

## ( 其他 )

DNBP : 2,4-二硝基-6-仲丁基苯酚

H-TEMPO : 4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶基-1-羥氧基

## ( 抑制聚合試驗 -1 )

於具備還流冷卻器 4 個口可拆式燒瓶放入苯乙烯單體 100g，加入預定量（各藥劑的摻合比例如下所示）之表 1 的抑制聚合劑，吹入高純度氮氣體 30 分鐘除去溶解氧。接著將此保持於 120℃，於每一定時間取出內容物的一部份作為樣本，測定液中聚合物生成量（ppm）。於加入樣本液 9 倍容量的甲醇使以懸濁狀態析出液中的聚合物，過濾並秤量聚合物重量，求出作為單體中之聚合物生成量%。又開始本實驗前，將苯乙烯單體鹼洗除去單體中所含的抑制聚合劑（叔丁基鄰苯二酚），水洗、乾燥。所得結果示於表 1。

(14)

[表 1]

例	No.	(A)含氮芳香族化合物 和添加量(ppm)	(B)磺酸化合物和 添加量(ppm)	聚合物生成量(ppm)		
				30分後	60分後	120分後
實 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

(15)

例	No.	(A)含氮芳香族化合物 和添加量(ppm)	(B)磷酸化合物和 添加量(ppm)	聚合物生成量(ppm)		
				30分後	60分後	120分後
實 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	1896	4929
2		H-TEMPO:250	無	0	0	42054
3		A-1:200	無	38344	-	-
4		A-2:200	無	38791	-	-
5		A-3:200	無	34675	-	-
6		A-4:200	無	35681	-	-
7		A-5:200	無	32698	-	-
8		A-6:200	無	38344	-	-
9		A-7:200	無	39463	-	-
10		A-10:200	無	38385	-	-
11		A-11:200	無	39870	-	-
12		A-12:200	無	40010	-	-
13		無	B-1:200	30700	-	-
14		無	B-2:200	31314	-	-
15		無	B-3:200	36840	-	-
16		無	B-4:200	37454	-	-
17		無	B-5:200	31007	-	-
18		無	B-6:200	33770	-	-

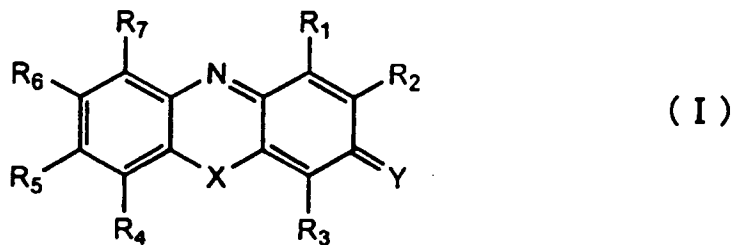
(16)

自表 1 所示之結果得知，(A) 成分之含氮芳香族化合物和 (B) 成分之磺酸化合物各自單獨無顯示特別的抑制聚合效果，但藉組合兩者，發揮了協同效應，歷經長時間抑制聚合效果持續。

## 十、申請專利範圍

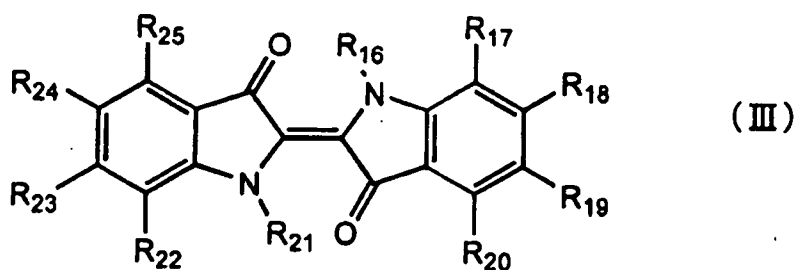
1. 一種抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其特徵為：於芳香族乙烯化物之製造、精製、貯藏或運送步驟，添加 (A) 至少 1 種選自由下述一般式 (I)、(III) 及 (IV) 所示之含氮芳香族化合物，和 (B) 下述一般式 (V) 所示之磺酸化合物；

[化 1]



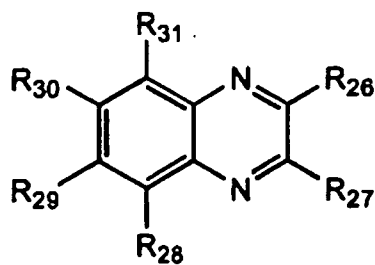
(式中， $R_1 \sim R_7$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 之芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基，磺酸基，於鄰接 2 個取代基彼此亦可具有脂環式或芳香族結構；X 為氧原子或硫原子，Y 為氧原子或氮原子)；

[化 3]



( 式中， $R_{16} \sim R_{25}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、具有碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之一或二烷基胺基、具有碳數 6~12 的芳基之一或二芳基胺基、甲醯基、羧基、胺基甲醯基、磺酸基，於鄰接 2 個取代基彼此亦可具有脂環式或芳香環式結構 ) ；

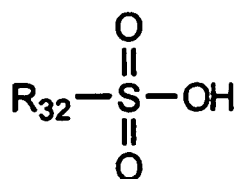
[化 4]



(IV)

( 式中、 $R_{26} \sim R_{31}$  為各自獨立的氫原子、羥基、碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基、碳數 2~12 之直鏈或支鏈的鏈烯基、碳數 6~14 的芳基、胺基、至少具有 1 個碳數 1~12 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代胺基或至少具有 1 個碳數 6~14 的芳基之芳基取代胺基， $R_{26}$  和  $R_{27}$ 、 $R_{28}$  和  $R_{29}$ 、 $R_{29}$  和  $R_{30}$  或  $R_{30}$  和  $R_{31}$  亦可各自相互鏈結形成脂環式或芳香環式結構 ) ；

[化 5]



(V)

(式中， $R_{32}$  為羥基、碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基、至少具有 1 個碳數 1~32 之直鏈或支鏈的烷基之烷基取代苯基或烷基取代萘基)。

2.如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (I) 所示之含氮芳香族化合物，係至少 1 種選自亞甲基紫、試鹵靈及吩噻嗪-3-氧化物。

3.如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (III) 所示之含氮芳香族化合物，係靛藍及/或磺化靛藍。

4.如申請專利範圍第 1 項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (A) 成分之一般式 (IV) 所示之含氮芳香族化合物，係至少 1 種選自由吩噻嗪、2-甲基吩噻嗪、2-乙基吩噻嗪、喹啉、2-甲基喹啉、2-苯基喹啉、3-胺基-7-羥基-2-甲基吩噻嗪及四苯并[a, c, h, j]吩噻嗪所成羣者。

5.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中該 (B) 成分之一般式 (V) 所示之磺酸化合物，係至少 1 種選自由甲苯磺酸、二甲苯磺酸、異丙苯磺酸、十二烷基苯磺酸、十五烷基苯磺酸及二壬基萘磺酸。

6.如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之抑制芳香族乙烯化合物的聚合之方法，其中以重量比 5:95~95:5 的範圍組合添加該 (A) 成分之含氮芳香族化合物和該

第 096110208 號

民國 102 年 1 月 15 日修正<sup>頁</sup>

( B ) 成分之磷酸化合物。

