



(12) Ausschließungspatent

(11) **DD 234 020 B3**

Teilweise bestätigt gemäß § 18  
Absatz 1 Patentgesetz der DDR  
vom 27.10.1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 08 F 220/44  
C 08 F 212/08  
C 07 C 7/20

**DEUTSCHES PATENTAMT**

---

(21)	DD C 08 F / 272 629 5	(22)	18.01.85	(45)	14.02.91
				(44)	19.03.86

---

(71) siehe (73)  
(72) Schellenberg, Jürgen, Dr. Dipl.-Chem.; Seidler, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Hamann, Bernd, Dr. Dipl.-Chem.,  
DE  
(73) Buna AG, O - 4212 Schkopau, DE

---

(54) **Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomermischungen**

---

## Patentanspruch:

Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomermischungen aus Styren und dessen Derivaten sowie Acrylverbindungen während des Transportes, der Lagerung sowie im Prozeß ihrer Synthese, Reinigung und Aufarbeitung, **gekennzeichnet dadurch**, daß den zu stabilisierenden Monomeren bzw. Monomermischungen 0,0001 bis 1 Ma.-%, bezogen auf die gesamte Monomermischung, eines Gemisches aus

0,1 bis 15 Ma.-% Phenol

0,2 bis 30 Ma.-% Kresolen

0,1 bis 10 Ma.-% Xylenolen

5 bis 50 Ma.-% Brenzcatechin

5 bis 50 Ma.-% Methylbrenzcatechinen

0,01 bis 10 Ma.-% Resorcin und

2 bis 40 Ma.-% anderen höheren Phenolen und deren Derivaten zugesetzt wird.

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomermischungen, die aus Styren und dessen Derivaten sowie Acrylverbindungen bestehen, während des Transportes, der Lagerung sowie im Prozeß ihrer Synthese, Reinigung und Aufbereitung zur Verhinderung des Auftretens polymerer Anteile.

## Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomere zur Verhinderung der Polymerisation sind eine Vielzahl von Verbindungen unterschiedlicher chemischer Natur bekannt.

Von den einfachsten organischen Verbindungen, den C-H-Verbindungen, sind hierfür u. a. Alkane, Alkene (US 2 304 728), Diolefine, Acetylene (US 2 420 862), polyaromatisch substituierte Alkane (J 48 086 826) oder 9.12-überbrückte Ethenoanthracene (BE 822 399) bekannt. Zur Verhinderung der Polymerisation sind von den C-H-O-Verbindungen Kresole (DD 133 561), 2,4-Pentandion (US 4 113 574), Biphenole (DE 2 631 512), Hydrochinone (US 2 455 745, US 2 455 746, J 54 014 904), alkylsubstituierte Brenzcatechine (US 2 181 102) und Chinone (US 1 550 324, US 4 003 800, US 4 032 547, J 49 075 541) beschrieben worden.

Bekannte Inhibitoren aus C-H-N-Verbindungen umfassen u. a. Cyclohexylamin (SU 727 605), Phenylendiamine (US 2 399 340, J 49 133 335, J 49 133 336, J 54 014 903), aliphatische Amine (US 2 407 861) oder aromatische Formazanderivate (SU 554 266). Die größte Anzahl an Inhibitoren ist aus der Gruppe der C-H-N-O-Verbindungen bekannt. Hierzu gehören Nitro- und Dinitrophenole (FR 1 180 637, US 4 033 829, SU 968 041), Nitro- und Dinitrokresole (US 4 086 147, BE 864 107), 3,5-Dinitrosalicylsäure (US 4 389 285), Nitroanthrachinon (SU 724 489), Nitrosoverbindungen (J 49 066 687, J 49 124 001, J 50 046 601, GB 2 056 481, DE 2 249 428, US 4 050 993), Hydroxylamine (DE 2 023 150, US 2 975 221), Dinitrophenylhydrazine (SU 729 200) und Oxime (J 53 103 427).

Die inhibierende Wirkung von C-H-Verbindungen mit weiteren Heteroatomen ist u. a. von Halogen-Nitrophenolen (US 2 304 728, US 4.132 603) und 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid (J 55 120 521) bekannt.

Von den anorganischen Inhibitoren sind vor allem elementarer Schwefel (US 2 166 125, DE 2 239 472), Ammoniak (SU 58 104), Stickstoffoxide (US 3 964 978, SU 570 582) und Nitrite (GB 793 841, J 75 00 100) beschrieben worden.

Ein wesentlicher Nachteil der genannten Inhibitoren besteht darin, daß sie auch im Gemisch mit ein oder zwei weiteren Komponenten, vor dem Einsatz auf oft sehr aufwendigen Synthesewegen hergestellt und durch komplizierte Reinigungsoperationen von ähnlichen Verbindungen abgetrennt werden müssen und damit einen relativ hohen Preis haben.

Einige Inhibitoren besitzen den Nachteil, daß sie nur in geringen Konzentrationen im Monomer löslich und damit nicht effektiv wirksam sind. Andere Verbindungen sind trotz ihrer Löslichkeit besonders bei Monomermischungen, die wesentlich schneller als ihre einzelnen Monomeren polymerisieren, nicht genügend wirksam.

Nachteilig ist bei einigen Inhibitoren weiterhin, daß sie neben der Inhibierung andere Reaktionen mit dem Monomer eingehen, was einerseits zu einem hohen Anteil an Abprodukten und andererseits zu ökonomischen Verlusten infolge Monomerverlust führt.

Viele der genannten Inhibitoren sind in ihrem Anwendungsbereich eingeschränkt. Inhibitoren für die Verhinderung der Polymerisation während des Transports und der Lagerung von Monomeren sind oft bei höheren Temperaturen nur wenig wirksam. Demgegenüber sind während der Synthese, Reinigung oder Aufarbeitung, z. B. durch Destillation, eingesetzte Inhibitoren zwar wirksam, gelangen aber meist in Spuren in das Endprodukt und sind hier nur mühsam zu entfernen.

## Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der ökonomischen Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomermischungen, die aus Styren und dessen Derivaten sowie Acrylverbindungen bestehen, zur Verhinderung der Polymerisation dieser Gemische während des Transportes, der Lagerung sowie im Prozeß ihrer Synthese, Reinigung und Aufarbeitung.

## Darlegung des Wesens der Erfindung

– Die technische Aufgabe

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Stabilisierung polymerisationsfähiger Monomermischungen, die aus Styren und dessen Derivaten sowie Acrylverbindungen bestehen, zu entwickeln.

Merkmale der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dem zu stabilisierenden Monomeren bzw. Monomergemisch 0,0001 bis 1,0 Ma.-%, bezogen auf die Monomermasse ein Gemisch aus

0,1 bis 15 Ma.-% Phenol

0,2 bis 30 Ma.-% Kresolen

0,1 bis 10 Ma.-% Ethylphenolen

0,1 bis 15 Ma.-% Xylenolen  
 5 bis 50 Ma.-% Brenzcatechin  
 5 bis 50 Ma.-% Methylbrenzcatechinen  
 0,01 bis 10 Ma.-% Resorcin und  
 0,2 bis 40 Ma.-% anderen höheren Phenolen und deren Derivaten  
 zugesetzt wird.

Erfindungsgemäß kann diese Monomermischung 0,01 bis 50 Ma.-% eines Lösungsmittels enthalten.

Als Monomermischung kann gemäß der Erfindung ein Gemisch aus 60 bis 90 Ma.-% Styren und 10 bis 40 Ma.-% Acrylnitril verwendet werden, das 0,05 bis 40 Ma.-% Ethylbenzen als Lösungsmittel enthält.

Entsprechend der Erfindung kann das zur Stabilisierung der genannten Monomermischungen anzuwendende angegebene Gemisch zur Verhinderung der Polymerisation während des Transportes und der Lagerung der Monomermischungen dienen.

Erfindungsgemäß kann mit der angegebenen Stabilisatormischung ebenfalls ein unerwünschter Polymerisationsbeginn während der Synthese, der Reinigung und der Aufarbeitung der Monomermischungen verhindert werden.

Das gemäß der Erfindung zur Stabilisierung der genannten polymerisationsfähigen Monomermischungen zu verwendende Stabilisatorgemisch zeichnet sich gegenüber anderen bekannten Stabilisatoren durch eine verbesserte stabilisierende Wirkung aus. Weiterhin besitzt es den Vorteil, daß es auf relativ einfachem Wege aus in der chemischen Industrie anfallenden Nebenprodukten hergestellt werden kann und demzufolge einen wesentlich niedrigeren Preis als bekannte Stabilisatoren hat, die gewöhnlich durch separate Verfahren hergestellt und durch aufwendige Operationen von Begleitprodukten gereinigt werden müssen.

#### Ausführungsbeispiele

##### Beispiele 1 bis 3

Als Stabilisator wurde ein Gemisch bestehend aus

5,2 Ma.-% Phenol  
 0,9 Ma.-% o-Kresol  
 3,6 Ma.-% m-Kresol  
 2,2 Ma.-% p-Kresol  
 0,1 Ma.-% o-Ethylphenol  
 0,4 Ma.-% 2,5-Xylenol  
 1,7 Ma.-% 3,5-Xylenol, m-Ethylphenol, Guajakol  
 0,8 Ma.-% 2,4-Xylenol  
 0,6 Ma.-% p-Ethylphenol  
 1,2 Ma.-% 2,6-Xylenol, 2,3-Xylenol, 3,4-Xylenol  
 0,2 Ma.-% Kreosol  
 28,9 Ma.-% Brenzcatechin  
 0,6 Ma.-% Resorcin  
 20,8 Ma.-% 4-Methylbrenzcatechin  
 12,3 Ma.-% 3-Methylbrenzcatechin  
 20,5 Ma.-% andere höhere Phenole und deren Derivate  
 verwendet

ein entsprechend Tabelle 1 hergestelltes Monomergemisch aus Styren und Acrylnitril wurde mit den ebenfalls in Tabelle 1 angegebenen Mengen des oben genannten Stabilisatorgemisches versetzt und unter Rühren bei einer Temperatur von 343 K polymerisiert. Das Einsetzen der Polymerisation sowie ihr weiterer Fortgang wurden durch gravimetrische Bestimmung des Umsatzes verfolgt. Durch die Extrapolation der erhaltenen Zeit-Umsatz-Kurven mit Inhibitorgemisch auf den Umsatz 0 gegenüber denen ohne Inhibitorzusatz wurden durch die Verzögerung der Polymerisation bedingte Inhibitionszeiten erhalten, die gleichfalls in der Tabelle 1 angeführt sind.

**Tabelle 1** Inhibitionszeiten von Styren-Acrylnitril-Monomermischungen

Bei- spiel	Monomergemisch		Inhibitorgemisch ppm	Inhibitionszeit h
	Styren Ma.-%	Acrylnitril Ma.-%		
1	75	25	1	2:35
2	75	25	2	3:55
3	75	25	4	8:55

**Tabelle 2**

Langzeitstabilisierung mit verschiedenen Stabilisatoren

Beispiel	Stabilisator	Stabilisatormenge ppm	Zeit Tage	Umsatz Ma.-%
4	Gemisch gem. Beispiel 1 bis 3	2	42	schwache Trübung
5	Gemisch gem. Beispiel 1 bis 3	4	64 81	0,22 0,22
6	Gemisch gem. Beispiel 1 bis 3	10	120	0,64
A	Brenzcatechin	10	58	0,10
B	o-Kresol	10	35	0,14

**Beispiele 4 bis 6, A, B**

Zur Untersuchung der Langzeitstabilisierung wurde eine Monomermischung, bestehend aus 54 Ma.-% Styren, 28 Ma.-% Ethylbenzen und 18 Ma.-% Acrylnitril, mit den in Tabelle 2 angegebenen Stabilisatormengen versetzt und in Glasgefäßen unter Stickstoff bei einer mittleren Temperatur von 298 K und weitgehendem Lichtabschluß gelagert. Als Stabilisatorgemisch wurde das in den Beispielen 1 bis 3 angegebene verwendet. Das Einsetzen der Polymerisation wurde durch das Auftreten einer Trübung bei der Ausfällung der Monomermischung in Methanol und durch die gravimetrische Bestimmung der Polymermenge nach dem Verdunsten der restlichen Monomermischung unter schonenden Bedingungen charakterisiert.

Die Ergebnisse sind für das Stabilisatorgemisch im Vergleich zu den Stabilisatoren Brenzcatechin und o-Kresol in Tabelle 2 aufgeführt. Hieraus ist besonders die wesentlich effektivere Inhibierung der Polymerisation gegenüber gebräuchlichen Stabilisatoren (Brenzcatechin, o-Kresol) ersichtlich.

**Beispiel 7**

In einer kontinuierlich arbeitenden Destillationskolonne (Füllkörperkolonne) mit Gemischzulauf im oberen Drittel und einem Rücklaufverhältnis von 1 wurde bei einem Druck von 46,6 kPa und einem Durchsatz von 450 g/h ein Gemisch aus

55,2 Ma.-% Styren

26,0 Ma.-% Ethylbenzen und

18,8 Ma.-% Acrylnitril

getrennt. Die dazu notwendige Temperatur im Kolonnensumpf betrug 390 K, die mittlere Verweilzeit 30 Minuten. Durch die Zugabe von 0,1 Ma.-% des in den Beispielen 1 bis 3 genannten Stabilisatorgemisches, bezogen auf die gesamte Monomermischung, konnte die Polymerisatbildung im Sumpf der Destillationskolonne auf 0,15 Ma.-%, bezogen auf das Sumpfprodukt, reduziert werden.