

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C07C 11/18
C07C 11/167
C07C239/08
C07C 7/20
C07F 9/09
C07F 9/50
C08F 2/40



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99803560.2

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1210237C

[22] 申请日 1999.3.3 [21] 申请号 99803560.2
[30] 优先权
[32] 1998. 3. 3 [33] JP [31] 67872/1998
[32] 1998. 9.30 [33] JP [31] 292987/1998
[86] 国际申请 PCT/JP1999/001017 1999.3.3
[87] 国际公布 WO1999/044972 日 1999.9.10
[85] 进入国家阶段日期 2000.9.1
[71] 专利权人 日本瑞翁公司
地址 日本东京
[72] 发明人 浮田启三 小野寺优子
审查员 任晓兰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所
代理人 杨宏军

权利要求书 4 页 说明书 36 页 附图 1 页

[54] 发明名称 聚合防止性组合物,聚合防止剂和防止聚合的方法

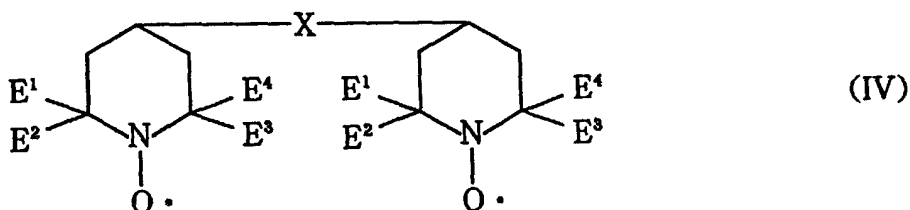
[57] 摘要

本发明涉及含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种的化合物(a)和含磷化合物(b)(该化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10~100:1)的聚合防止剂。更具体地说,提供了将该聚合防止剂与选自共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈和 α-烯烃中的至少一种单体(c)共存的防止该单体(c)聚合的方法,和含有该聚合防止剂和该单体(c)的聚合防止性组合物。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、聚合防止性组合物，含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)，含磷化合物(b)和含有共轭二烯的烃混合物，该烃混合物选自含异戊二烯的 C₅ 烃馏分和含有 1,3-丁二烯的 C₄ 烃馏分，该化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10 ~ 100:1，

其中化合物(a)是选自亚硝酸盐(a-1)、N,N-二烷基羟胺(a-2)、式 (IV) 表示的立体位阻性硝酰基化合物 (a-3)、立体位阻性羟胺化合物 (a-4) 和亚硝基苯基羟胺或其铵盐 (a-5) 中的至少一种化合物，



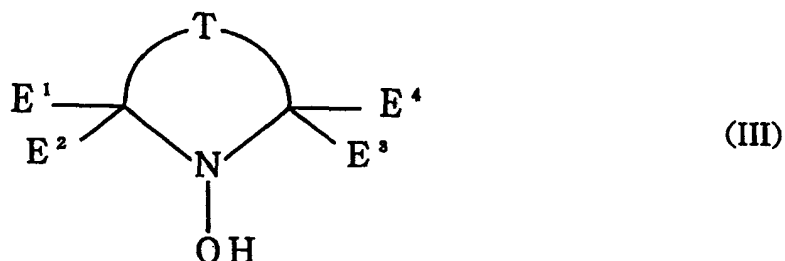
式中，氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合，E¹，E²，E³ 和 E⁴ 各自独立地表示有机基团，X 表示 2 价连结基团。

2、权利要求 1 记载的聚合防止性组合物，其中 N,N-二烷基羟胺 (a-2) 是式 (I) 所示的化合物



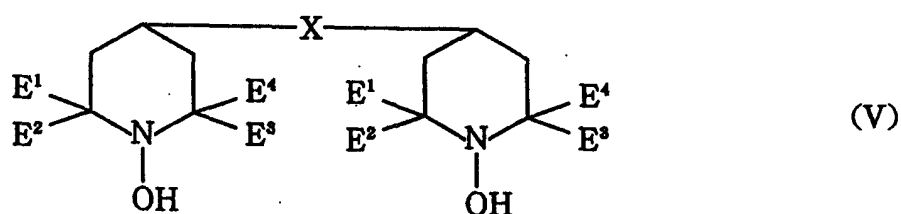
式中，R₁ 和 R₂ 各自独立地表示碳原子数 1~10 的直链或支链或环状烷基。

3、权利要求 1 记载的聚合防止性组合物，其中立体位阻性羟胺化合物 (a-4) 是式(III) 所示的化合物，



式中，氮原子与两个 4 取代碳原子直接键合， E^1 ， E^2 ， E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团，T 表示形成 5 员环或 6 员环必要的有机基团

或式 (V) 所示的化合物

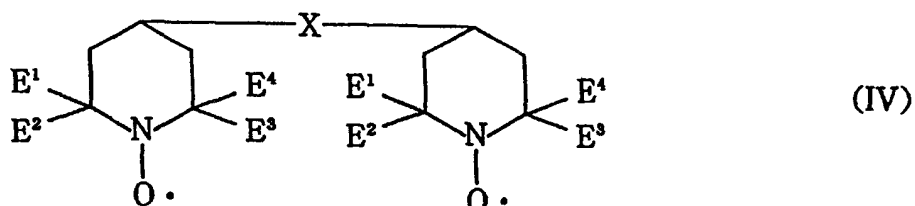


式中，氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合， E^1 ， E^2 ， E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团，X 表示 2 价连结基团。

4、权利要求 1 记载的聚合防止性组合物，其中含磷化合物(b)是选自磷酸化合物、磷酸化合物的酯化物、磷酸化合物的碱金属盐或铵盐、向磷酸化合物中导入酯键和碱金属盐键或铵盐键得到的化合物、磷化合物、和六烷基磷酸三酰胺中的至少一种。

5、防止聚合的方法，将含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)和含磷化合物(b)，与选自含异戊二烯的 C_5 烃馏分和含有 1,3-丁二烯的 C_4 烃馏分的含共轭二烯的烃混合物共存，该化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10 ~ 100:1，

其中化合物(a)是选自亚硝酸盐(a-1)、N,N-二烷基羟胺(a-2)、式 (IV) 表示的立体位阻性硝酰基化合物 (a-3)、立体位阻性羟胺化合物 (a-4) 和亚硝基苯基羟胺或其铵盐 (a-5) 中的至少一种化合物，



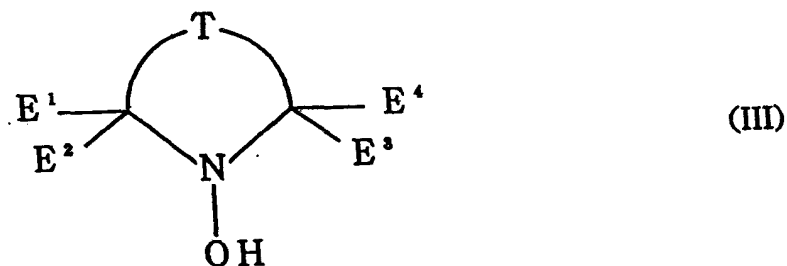
式中，氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合， E^1 ， E^2 ， E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团，X 表示 2 价连结基团。

6、权利要求 5 记载的防止聚合的方法，其中 N,N-二烷基羟胺(a-2) 是式 (I) 所示的化合物



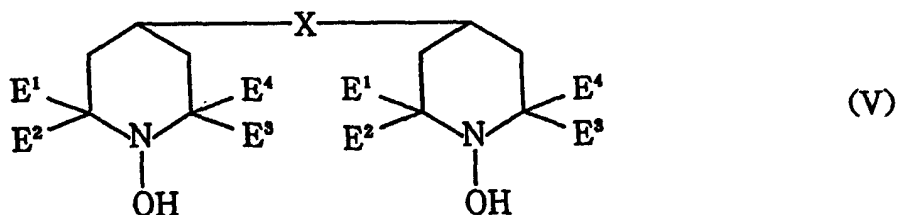
式中， R_1 和 R_2 各自独立地表示碳原子数 1~10 的直链、支链或环状烷基。

7、权利要求 5 记载的防止聚合的方法，其中立体位阻性羟胺化合物 (a-4) 是式(III)所示的化合物，



式中，氮原子与两个 4 取代碳原子直接键合， E^1 ， E^2 ， E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团，T 表示形成 5 员环或 6 员环必要的有机基团，

或式 (V) 所示的化合物，



式中，氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合， E^1 ， E^2 ， E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团，X 表示 2 价连结基团。

8、权利要求 5 记载的防止聚合的方法，其中含磷化合物(b)是选自磷酸化合物、磷酸化合物的酯化物、磷酸化合物的碱金属盐或铵盐、向磷酸化合物中导入酯键和碱金属盐键或铵盐键得到的化合物、膦化合物、和六烷基磷酸三酰胺中的至少一种。

9、权利要求 5 记载的防止聚合的方法，在从含有共轭二烯的烃混合物中通过包括萃取蒸馏的蒸馏操作分离共轭二烯的制备纯化的共轭二烯的方法中，使化合物(a)和含磷化合物(b)与共轭二烯共存。

10、防止聚合的方法，将含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)和含磷化合物(b)，与选自含异戊二烯的 C_5 烃馏分和含有 1, 3-丁二烯的 C_4 烃馏分的含共轭二烯的烃混合物共存，该化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10~100:1，

其中化合物(a)是选自亚硝酸盐(a-1)、N, N-二烷基羟胺(a-2)、立体位阻性硝酰基化合物(a-3)、立体位阻性羟胺化合物(a-4)和亚硝基苯基羟胺或其铵盐(a-5)中的至少一种化合物，

其中含磷化合物(b)是选自磷酸化合物(b-1)、磷酸化合物的酯化物(b-2)、磷酸化合物的碱金属盐或铵盐(b-3)、向磷酸化合物中导入酯键和碱金属盐键或铵盐键得到的化合物(b-4)、和六烷基磷酸三酰胺(b-5)中的至少一种。

聚合防止性组合物，聚合防止剂和防止聚合的方法

发明所属技术领域

本发明涉及共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈、 α -烯烃等单体的聚合防止技术，更具体地说，本发明涉及这些单体或单体混合物、含有单体的烃混合物等在其制造、纯化、贮藏、运输、调合、使用等各种作业阶段中，为防止不期望的早期聚合发生的聚合防止性组合物，聚合防止剂和防止聚合的方法。

背景技术

共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈、 α -烯烃等单体在其制造、纯化、贮藏、运输、调合、使用等各种作业阶段中，很容易发生过早的聚合。一旦发生早期聚合，会发生由于单体的聚合体引起的污染，粘度的增加，凝胶化，反应性丧失等情况。另外，由于早期聚合，热交换器、贮藏容器、移动管道、泵、蒸馏装置等被聚合物污染，会发生清洗经费增大、制造效率降低、材料损失等问题。关于这类与早期聚合相关的问题将以共轭二烯的纯化步骤为例，进一步具体地进行说明。

共轭二烯，含有共轭二烯的烃混合物（例如 C4 烃馏分和 C5 烃馏分），含有共轭二烯的不饱和烯烃类烃混合物（气体和液体分解操作后的烯烃类烃化合物回收步骤中的混合物），含有共轭二烯的单体混合物（例如，合成橡胶制造用的单体混合物）等，在进行例如蒸馏萃取、蒸馏、萃取、逆流萃取、氢处理、氢化纯化、热处理、其它类似处理、处理前的预热，或贮藏、运输、加工等时，很容易发生共轭二烯的聚合和/或共轭二烯与其它可能共聚的不饱和化合物的共聚。

例如，从含有共轭二烯的烃混合物中，用包括萃取蒸馏的蒸馏操作，分离回收纯化的共轭二烯时，很容易发生聚合反应，生成溶剂可

溶性聚合物或交联的溶剂不溶性聚合物。溶剂可溶性聚合物，也可称为橡胶状聚合物，会污染萃取蒸馏塔、蒸馏塔、热交换器、配管等各装置。交联的溶剂不溶性聚合物是多孔状不溶性聚合物，从其外观可称为米花状聚合物。该米花状聚合物可在共轭二烯的蒸气或液体存在下自己增殖，不仅快速堵塞装置，而且除去和控制特别困难，所以是特别不希望的。米花状聚合物一旦生成，其作为种子，可按指数级增殖。米花状聚合物是强韧的交联聚合物，在已知的溶剂中不溶，而且，即使加热也不熔融。因此，除去米花状聚合物只能用机械手段进行清洗，除此以外没有有效的除去方法。为了进行清洗，必须将装置停止、解体，将聚合物、堆积物用机械方法除去，不仅花费工夫，也不能避免经济上的损失。另外，靠用机械清洗，也不能将米花状聚合物完全除去，一旦再生产时，装置中残存的微量米花状聚合物就会成为种子，再次开始米花状聚合物的增殖。

在将含有共轭二烯的烃混合物用含有萃取蒸馏的蒸馏操作制造纯化共轭二烯的方法中，由于气相与液相共存，适当的操作温度，高单体纯度，水分的混入，铁锈的存在等，具备易发生聚合反应的条件。因此，以前有使用各种聚合禁止剂的方法的申请案。但是，由于它们的聚合禁止效果不充分，对胶状聚合物或米花状聚合物的生成抑制困难，会发生装置堵塞的情况。为了提高聚合禁止效果，一旦大量使用聚合禁止剂，会发生成为焦油状，造成能量浪费，萃取蒸馏效果降低等问题。

另外，气体和液体分解操作后，在乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯以及它们的混合物等的烯烃类烃化合物的回收过程中，通过烯烃类化合物或炔类化合物加氢转换、蒸馏或萃取等，进行各种烯烃类烃化合物的分离操作等处理。在这些处理机器中，很容易生成被推定为引起共轭二烯等聚合起因的堆积物（结垢）。如果这样的堆积物过剩地蓄积，会降低装置的热效率或蒸馏塔的分离效率，并会引起配管的堵塞。另外，已知含有共轭二烯和苯乙烯等乙烯基芳香族化合物的单体混合物，在贮藏中显示聚合倾向。

以前, 为了防止含有共轭二烯的石油馏分在蒸馏装置内聚合, 有人提出在 N,N-二烷基羟胺的存在下蒸馏 C5 烃馏分的方法 (特开昭 50-112304 号公报)。但是, 单独使用 N,N-二烷基羟胺, 聚合防止效果不充分。美国专利 3,371,124 号公报中, 提出了在从 SBR 制造步骤中排出的含有至少一种共轭二烯单体的用分步蒸馏进行回收的体系中, 为了抑制米花状聚合物的生成, 使用 N,N-二烷基羟胺与草酸盐[双(二乙基羟胺)草酸酯]作为聚合禁止剂的方法的申请。草酸盐可通过 N,N-二烷基羟胺与草酸反应得到。但是, 存在草酸腐蚀萃取蒸馏塔的问题。如果单独使用草酸盐, 聚合防止效果不充分。

特开平 4-189810 号公报中, 公开了当在酯部分含有环己烯基的 (甲基) 丙烯酸酯混合物与环氧化试剂作用时, 该环己烯基环的双键正好被环氧化, 为了防止热聚合, 与含分子状氧气体一起, 共存[A 组]氢醌、氢醌单甲基酯、对甲氧酚、对甲氧苯基、酚噻嗪、哌啶等和[B 组]磷酸、磷酸钾等含磷化合物的方法。但是, 使用在该公报中作为 A 组的代表例的氢醌, 与 B 组的含磷化合物组合, 进行含有共轭二烯的烃混合物的萃取蒸馏时, 不能得到充分的聚合防止效果。

另外, 按照现有技术, 也有使用分子中具有稳定的 NO 自由基 (游离自由基) 的化合物, 或在处理条件下可就地生成稳定的 NO 自由基的化合物作为聚合防止剂的申请案 (特开平 4-26639 号公报等)。但是, 由于单独使用这些化合物, 不能得到充分的共轭二烯聚合防止效果。

这样的早期聚合问题, 不仅是共轭二烯, 即使在其它的很多单体中, 也容易在各种作业阶段发生。

发明的公开

本发明的目的, 是提供为防止共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈、 α -烯烃等单体或单体混合物, 含有该单体的烃混合物等在制造、纯化、贮藏、运输、调合、使用等各种作业阶段中, 发生不期望的早期聚合的聚合防止剂, 以及防止聚合的方法。

另外，本发明的目的是提供含有前述单体和聚合防止剂的聚合防止性组合物。

特别的，本发明的目的是在对共轭二烯、含有共轭二烯的烃混合物、含有共轭二烯的不饱和烯烃类烃混合物、含有共轭二烯的单体混合物等进行处理、贮藏等操作时，提供可在高水平防止共轭二烯（共）聚合的新的聚合防止剂，防止聚合的方法，含有聚合防止剂和共轭二烯的聚合防止性组合物。

本发明者，为了克服前述现有技术中的问题，进行了深刻的研究，结果发现，作为聚合防止剂，将从分子中具有 NO 自由基（NO·）的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中选出的至少一种化合物与含磷化合物组合使用，在共轭二烯等各种单体的早期聚合防止上是极为有效的。

本发明的聚合防止剂，例如，在从含共轭二烯的烃混合物中用包括萃取蒸馏操作的蒸馏分离生成纯化的共轭二烯过程中，如果存在蒸馏步骤，则可显著抑制米花状聚合物或胶状聚合物的生成。本发明的聚合防止剂，不仅对于含有大量共轭二烯的烃混合物，而且对于含有微量共轭二烯的烃混合物等也极为有效。本发明的聚合防止剂，对于防止芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈、 α -烯烃等单体的聚合也是有效的。本发明是基于这些发现完成的。

按照本发明，提供了含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)，含磷化合物(b)，和选自共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈和 α -烯烃中的至少一种单体(c)的，化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10 ~ 100:1 的聚合防止性组合物。

另外，按照本发明，提供了含有选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)和含磷化合物(b)（化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10 ~ 100:1）的防止选自共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈和 α -烯烃中的至少一种单体(c)聚合的聚合防止剂。

另外, 按照本发明, 提供了使选自分子中具有 NO 自由基的化合物和可形成 NO 自由基的前体化合物中的至少一种化合物(a)和含磷化合物(b)以化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10~100:1, 与选自共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈和 α -烯烃中的至少一种单体(c)共存的防止聚合方法。

附图的简要说明

该图所示的是为了从 C4 烃馏分得到纯化 1,3-丁二烯的, 包含萃取蒸馏步骤的蒸馏工序流程图。

实施发明的最佳方式

1、单体

本发明聚合防止技术, 可适用于共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈和 α -烯烃。作为共轭二烯, 可列举的有: 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等。作为芳香族乙烯, 可列举的有苯乙烯、乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等。作为乙烯性不饱和腈, 可列举的有, 丙烯腈、甲基丙烯腈等。作为 α -烯烃, 可列举的有乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯等。

其中, 本发明的聚合防止剂, 在通过进行含有萃取蒸馏的蒸馏操作从含有共轭二烯的烃混合物中分离共轭二烯的纯化共轭二烯的制造方法中, 对于抑制米花状聚合物或橡胶状聚合物的生成特别有效。关于共轭二烯, 在下面进行详细描述。

2、共轭二烯

在本发明中, 作为共轭二烯, 可列举的有, 1,3-丁二烯、异戊二烯、氯丁二烯等。本发明的防止剂, 对于共轭二烯或含有共轭二烯的混合物特别适用。作为含有共轭二烯的混合物, 可列举的有, 含有共轭二烯的烃混合物, 含有共轭二烯的不饱和烯烃类烃混合物, 含有共轭二烯的单体混合物等。

含有共轭二烯的烃混合物是指至少含有一种共轭二烯的各种烃的

混合物。作为分离生成纯化共轭二烯起始原料使用的含有共轭二烯的烃混合物，没有特别的限制，作为代表，可列举的有，含异戊二烯的C5烃馏分，含有1,3-丁二烯的C4烃馏分等石油馏分。

C5烃馏分是通过烃的汽裂或其它高温处理制造乙烯时的副产物。C5烃馏分通常含有沸点范围在25~70℃的饱和度不同的各种C5烃，而且，还含有某种C4烃或C6烃。C5烃馏分中，一般含有，正戊烷，异戊烷，1-戊烯，2-甲基-1-丁烯，反式-2-戊烯，顺式-2-戊烯，2-甲基-2-丁烯，异戊二烯，反式-1,3-戊二烯，顺式-1,3-戊二烯，1,4-戊二烯，2-丁炔，异丙基乙炔，异丙基乙炔，环戊烷，环戊烯，环戊二烯等。

石脑油裂化油等C4烃馏分中，一般含有丙烷，丙烯，异丁烯，丙二烯，正丁烷，异丁烯，1-丁烯，反式-2-丁烯，顺式-2-丁烯，1,3-丁二烯，甲基乙炔，1,2-丁二烯，乙烯基乙炔等各种烃。

作为含有共轭二烯的不饱和烯烃类烃混合物，可列举的有，在气体和液体分解操作后，乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯和它们的混合物等的烯烃类烃化合物回收过程中的不饱和烯烃类烃混合物。从这些不饱和烯烃类烃混合物中，可通过加氢、蒸馏、萃取的操作，分离回收乙烯、丙烯、丁烯、丁二烯等。

作为含有共轭二烯的单体混合物，可列举的有，例如，SBR等合成橡胶制造用单体混合物。

本发明的聚合防止剂，除上述物质以外，还适用于含有共轭二烯的液体混合物。

3、萃取蒸馏

本发明的聚合防止剂，在从含有共轭二烯的烃混合物通过含有萃取蒸馏操作的蒸馏分离纯化共轭二烯的过程中，特别适用于抑制萃取蒸馏步骤中米花状聚合物或橡胶状聚合物等的生成。因此，下面对萃取蒸馏进行详述。

作为含有萃取蒸馏操作的蒸馏操作，可以是单独的萃取蒸馏操作或是多个萃取蒸馏操作的组合，在含有多种烃的烃混合物作为起始原料使用时，也可使用萃取蒸馏操作与利用沸点差的蒸馏操作（分步蒸

馏操作)组合。

作为含有萃取蒸馏的蒸馏操作,可列举的有,例如,特开昭47-41323号公报中记载的,从C5烃混合物中回收高纯度异戊二烯的方法。更详细地说,该公报中记载的回收方法是①将原料C5烃混合物在含有聚合禁止剂的N-烷基取代的低级脂肪酸酰胺溶剂存在下萃取蒸馏,除去比异戊二烯更难溶的烃;②接着,蒸馏萃取出的异戊二烯和比异戊二烯更难溶的烃,除去大部分环戊二烯和比异戊二烯沸点高的烃;③进一步将所得馏分在所述溶剂存在下萃取蒸馏,除去残留的环戊二烯,异丙烯基乙炔等易溶解的烃;④将在前述萃取蒸馏中循环的前述溶剂在排放温度140℃以下减压进行排放处理,回收高纯度的异戊二烯。在该公报中,其回收方法的图示表示,本发明在此引作参考。

作为从含有1,3-丁二烯的C4烃馏分,用包括萃取蒸馏的蒸馏操作制造(回收)纯化1,3-丁二烯的方法,可以图1所示方法为例。只是在图1中,为了简要显示全蒸馏步骤,省略了例如再沸器,凝缩器,热交换器,冷却器,泵,各蒸馏塔的循环回路等。

如图1所示,气化的C4烃馏分从管1供给到第1萃取蒸馏塔A的中段,另一方面,从管25供给N,N-二甲基甲酰胺等萃取溶剂,进行第1段的萃取蒸馏。在该第1段的萃取蒸馏中,对于萃取溶剂比1,3-丁二烯溶解度小的(丙烷,丙烯,异丁烯,丙二烯,正丁烷,异丁烯,1-丁烯,反式-2-丁烯,顺式-2-丁烯,等)形成的抽提残液从塔顶经管2被除去。抽提残液的主要成分是丁烯类。只是,在图中虽未显示出,从塔顶放出的气体,用凝缩器凝缩,一部分液体经回流到塔顶。第1蒸馏塔内的压力通常为1~15大气压,塔底温度通常为100~180℃。萃取蒸馏塔的塔板数,可适当设定,在使用C4烃馏分时,通常为100~300塔板,大多数的情况在200塔板左右。

从第1蒸馏塔A的塔底,取出含有1,3-丁二烯和比1,3-丁二烯对萃取溶剂的溶解度大的烃(甲基乙炔,1,2-丁二烯,乙烯基乙炔等)的萃取液,经管3供给到预排放塔B的上部。在预排放塔B,部分烃从

溶剂中排放出来，经管4直接送至第2蒸馏塔E。预排放塔B的塔底液，经管5供给第1排放塔C的塔顶，使烃从溶剂中排放出来，从第1排放塔塔底出来的溶剂，在热交换器冷却，循环至第1萃取蒸馏塔A。从第1排放塔的塔顶放出的烃蒸气，经管6和7导入压缩机D，在此压缩后，经管8供给至第2萃取蒸馏塔E的塔底。预排放塔B和第1排放塔C的塔内压力通常为1~2大气压，塔底温度可根据在其压力的溶剂的沸点条件进行操作。

在第2萃取蒸馏塔E中，主要供给的是1,3-丁二烯和对萃取溶剂比1,3-丁二烯的溶解度大的烃。萃取溶液经管7从比第2萃取蒸馏塔E的塔顶低数塔板的地方供给。第2萃取蒸馏塔的塔顶蒸气，是含有微量杂质的1,3-丁二烯，经凝缩器回流，残留部分经管9送至第1分步蒸馏塔H。第2萃取蒸馏塔E的塔底，主要是由溶剂形成的液体，先经管13送至丁二烯回收塔F，接着，经管14送至第2排放塔G，在这里将残留的烃从溶剂中排放出来。从第2排放塔G塔底出来的溶剂，用热交换器冷却，经管16回到第1萃取蒸馏塔A和第2萃取蒸馏塔E。第2排放塔G的塔顶蒸气，经凝缩器回流，未凝缩的气体经管15排放至燃料气体系统。第2萃取蒸馏塔和第2排放塔的操作条件，分别与第1萃取蒸馏塔和第1排放塔的操作条件相同。

即使经过2阶段的萃取蒸馏，1,3-丁二烯馏分中还存在少量的杂质，因此，要通过分步蒸馏除去这些杂质。在第1分步蒸馏塔H中，除去比1,3-丁二烯沸点低的杂质。第1分步蒸馏塔H塔顶的蒸气，部分被凝缩回流，因此，残余部分送至燃料气体系统。第1分步蒸馏塔H的塔底液体，经管10送至第2分步蒸馏塔I。第2分步蒸馏塔I的蒸馏物，经管11作为1,3-丁二烯制品供给。第2分步蒸馏塔I塔底的液体，形成废液。各分步蒸馏塔的操作条件是，塔内压力为1~15大气压，塔内温度可在其压力下（溶剂的）沸点温度进行操作，蒸馏塔的塔板数可适当设定，在使用C4烃馏分时，通常为50~200塔板，多数情况为100塔板左右。

萃取溶剂，送至溶剂纯化塔J，用水洗纯化的溶剂，经管24回流

至萃取蒸馏塔中，水和废液经管 20，水由管 21 排出，废液经管 23 排出。

这样，从 C5 烃馏分和 C4 烃馏分分离，回收共轭二烯时，采用① 2 阶段萃取蒸馏步骤除去难溶性烃和易溶性烃，和②作为 2 阶段萃取蒸馏步骤之间或最终步骤，通常采用 2 阶段的与利用沸点差的分步蒸馏步骤进行适当组合的蒸馏步骤。

作为萃取溶剂，是可以溶解萃取共轭二烯的溶剂，可使用酰胺化合物，N-甲基吡咯烷酮，乙腈，N-甲酰基吗啉等共轭二烯萃取蒸馏相关技术领域常用的各种溶剂。这些萃取溶剂中，优选酰胺化合物。作为酰胺化合物，可列举的有，例如，甲酰胺，N,N-二甲基甲酰胺，乙酰胺，N-乙基乙酰胺，N,N-二甲基乙酰胺，N-氯乙酰胺，N-溴乙酰胺，二乙酰胺，三乙酰胺，丙酰胺，丁酰胺，异丁酰胺，戊酰胺，异戊酰胺，己酰胺，庚酰胺，辛酰胺，癸酰胺，丙烯酰胺，氯乙酰胺，二氯乙酰胺，三氯乙酰胺，乙醇酰胺，乳酰胺，丙酮酰胺，氰基乙酰胺，2-氰基-2-硝基乙酰胺，草酰胺，丙二酰胺，琥珀酰胺，己二酰胺，苹果酰胺，d-酒石酸二酰胺，N,N-二甲基丙酮乙酸酰胺等。其中特别优选 N,N-二甲基甲酰胺（DMF）。

除上述以外，作为萃取溶剂可列举的有，例如，丙酮，甲乙酮，二噁烷，异戊二烯环砜，乙腈，醇，乙二醇，N-羟甲基胺，N-乙基琥珀酸亚胺，N-甲基吡咯烷酮，羟乙基吡咯烷酮，N-甲基-5-甲基吡咯酮，2-己烯酮、吗啉，N-甲酰基吗啉，N-甲基吗啉-3-酮，环丁砜，甲基二甘醇乙醚，四氢呋喃，苯胺，N-甲基噁唑啉酮，N-甲基咪唑，N,N-二甲基咪唑啉-2-酮，氰基乙酸甲酯，乙酰乙酸乙酯，乙酸乙酯，酒石酸二甲基酯，碳酸丙烯酯，甲基二甘醇乙醚，乙二醇单甲醚，二甲基亚砜， γ -丁内酯等。

萃取溶剂的使用比例，对于 100 重量份含有共轭二烯的烃混合物，通常使用 100~1000 重量份，优选 200~800 重量份。萃取溶剂可以从比各萃取蒸馏塔（柱）中烃混合物的供给位置更高的上段位置向塔内供给。

4、聚合防止剂

本发明中,作为共轭二烯的聚合防止剂,使用选自分子中具有 NO 游离基的化合物和可形成 NO 游离基的前体化合物中的至少一种化合物(a)和含磷化合物(b)组合形成的聚合防止剂。

化合物(a)

作为化合物(a),可以是无机化合物和有机化合物,具体地说,可使用如下所示的各种化合物。

(1) 式(I)表示的 N,N-二烷基羟胺

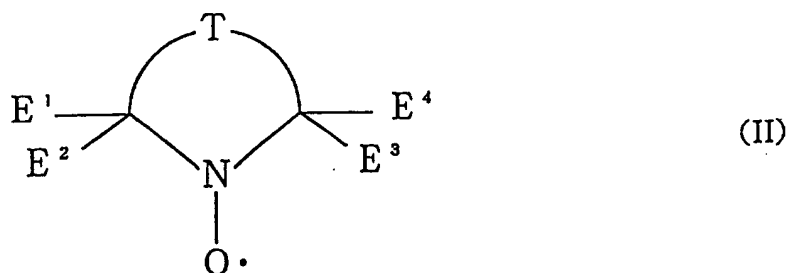


(式中, R_1 和 R_2 各自独立地表示碳原子数 1~10 的直链或支链或环状烷基)。

烷基的碳原子数优选 1~6。作为烷基,可列举的有,甲基,乙基,丙基,异丙基,丁基,戊基,环己基等。作为 N,N-二烷基羟胺,优选 N,N-二乙基羟胺(DEHA)。

(2) 特公昭 60-237065 号公报中公开了立体位阻性胺的硝酰基化合物(分子中具有 NO 自由基)。

该硝酰基化合物(可称为 N-oxyl 或 nitroxide)具有不成对电子的游离自由基,如下述式(II)所示。



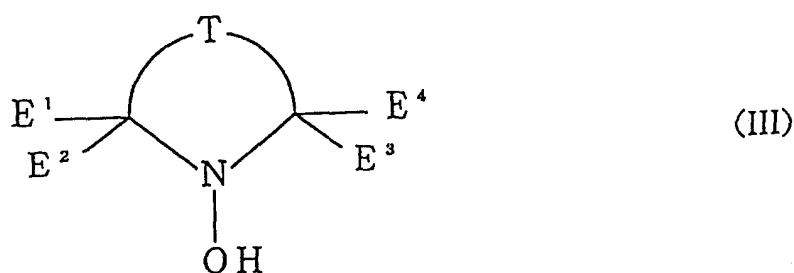
(式中,氮原子与两个 4 取代碳原子直接键合, E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团, T 表示形成 5 员环或 6 员环必要的有机基

团。)

E_1 , E_2 , E_3 和 E_4 优选甲基。作为硝酰基化合物, 可列举的有, 例如, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基, 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基, 4-苯甲酰氧-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基, 3-氨基甲酰基-2,2,5,5-四甲基吡咯烷-1-氧自由基, N-(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)- ϵ -己内酰胺, 3-氧自由基-2,2,4,4-四甲基-7-氧-3,20-二氮杂螺[5.1.11.2]二十一烷-21-酮, 4-氮杂-3,3-二甲基-4-氧自由基-1-氧杂螺[4.5]癸烷或 2,4,4-三甲基-2-苯基噁唑啉-3-氧自由基等。

(3) 与特公昭 60-237065 号公开的立体位阻性胺的硝酰基化合物相对应的羟胺化合物

该羟胺化合物是在添加了聚合防止剂的体系中可就地形成 N 自由基(游离自由基)的前体化合物, 用下述式(III)表示。



(式中, 氮原子与两个 4 取代碳原子直接键合, E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团, T 表示形成 5 员环或 6 员环必要的有机基团。)

E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 优选甲基。作为羟胺化合物, 可列举的有, 例如, 1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 4-苯甲酰氧-1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶, 二(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯或 N-(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)- ϵ -己内酰胺等。

(4) 特公平 40-26639 号公报中公开的具有稳定的游离自由基的氮氧化物, 可就地形成稳定的游离自由基的前体化合物等。

作为具有稳定的游离自由基(使用通常的光谱学方法只在静态体系中检测得到的永久存在的游离自由基, 半衰期通常为 1 年以上)的氮氧化物, 可列举的有, 二叔丁基硝基氧化物, 哌啶基-1-羟基化合物,

吡咯烷-1-羟基化合物, 吡咯啉-1-羟基化合物等。作为前述哌啶基-1-羟基化合物, 可列举的有, 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶子基-1-羟基, 4-氧-2,2,6,6-四甲基哌啶子基-1-羟基, 2,2,6,6-四甲基哌啶子基-1-羟基等。

作为可就地形成稳定的游离自由基的前体化合物, 可列举的有, 硝酸灵, 亚硝基, 硫酮, 苯醌, 羟胺等。另外, 可列举的有, 亚硝基苯基羟胺及其铵盐等。

(5) 美国专利 3,371,124 号公报或特公昭 41-17458 号公报中公开的 N,N-二低级烷基羟胺与有机酸的反应物。

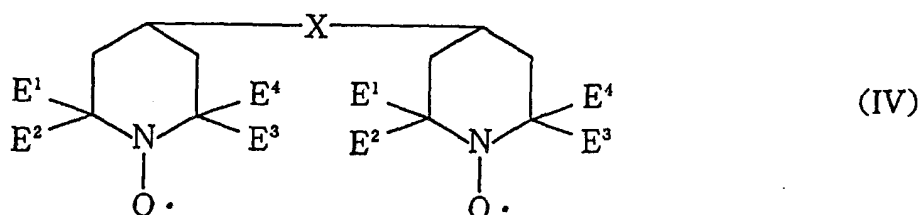
作为这样的反应物, 可列举的有, 例如, 前述 N,N-二烷基羟胺的草酸盐[双(二乙基羟胺)草酸酯], 特公昭 41-17458 号公报中记载的羧基酸或聚羧酸的 N,N-二低级烷基羟胺盐。

作为 N,N-二低级烷基羟胺中的低级烷基, 可列举的有, 甲基, 乙基, 丙基, 异丙基, 丁基, 己基等。作为有机酸可列举的有, 草酸, 乳酸, 酒石酸, 柠檬酸, 苹果酸, 丙二酸, 琥珀酸, 戊二酸, 己二酸, 庚二酸, 癸二酸, 壬二酸等。

作为 N,N-二低级烷基羟胺盐的具体例, 可列举的有, 二乙基羟基柠檬酸铵盐, 双(二乙基羟基铵)酒石酸盐, 双(二乙基羟基铵)己二酸盐, 双二丁基羟胺癸二酸盐等。

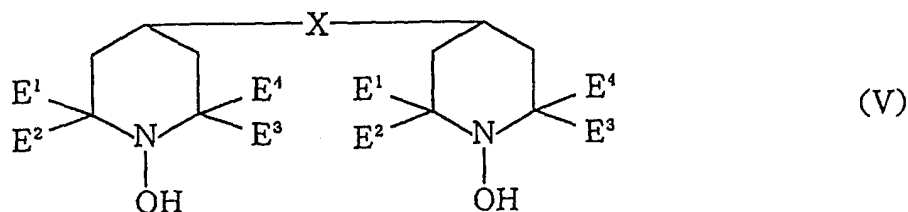
(6) 特开平 4-233905 号公报中公开的 N-氢化二价碳基氧取代的受阻胺化合物; 特开平 4-233906 号公报中公开的吩噻嗪等杂环化合物, 和第 1, 第 2 或第 3 羟胺化合物; 特开平 4-233907 号公报中公开的 N-氧氨基甲酰基取代的受阻胺化合物; 特开平 4-288302 号公报中公开的 N-(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己内酰胺, 双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯, 1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯甲酸酯, 1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基丙烯酸酯等 N-OH 化合物。

作为化合物的代表性物质, 可列举的有, 式(IV)所示的化合物



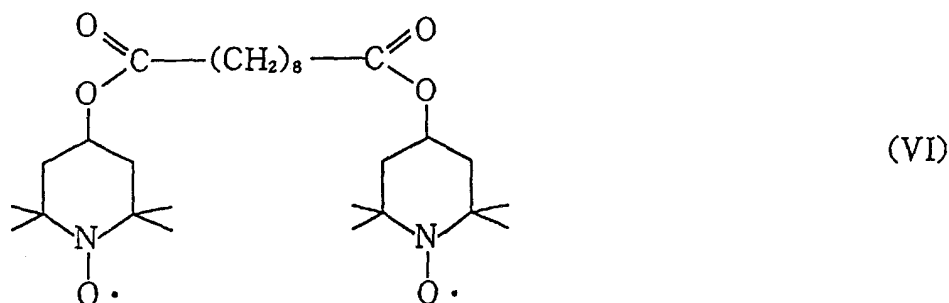
(式中, 氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合, E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团, X 表示 2 价连结基团。)

和式 (V) 所示的化合物



(式中, 氮原子与两个 4 取代的碳原子直接键合, E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 各自独立地表示有机基团, X 表示 2 价连结基团。)

该式中 E^1 , E^2 , E^3 和 E^4 优选甲基。作为 X, 优选为 $-\text{COO}-(\text{CH}_2)_n-\text{COO}-$ ($n=1 \sim 20$) 等的 2 价有机基团。作为这样的化合物中优选的物质可列举的有, 下述式 (VI)



所示的双(1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。

(7) 亚硝酸盐

亚硝酸钠(NaNO_2)等亚硝酸盐, 是在添加了聚合防止剂的体系中, 可就地形成 NO 自由基的前体无机化合物, 亚硝酸钠与后述的磷酸二氢钠等无机含磷化合物, 或磷酸酯表面活性剂, 三(壬基苯基)磷酸酯等并用时, 特别有效。

而且, 上述所示化合物中, 化合物(1)和(6)有一部分互相重复。另

外, 已知上述多数化合物可作为各种单体早期聚合防止剂。但是, 按照本发明者的研究结果, 这些化合物, 作为共轭二烯各种单体的聚合防止剂是不充分的。本发明的特征是前述这类化合物(a)和含磷化合物(b)并用。

含磷化合物(b)

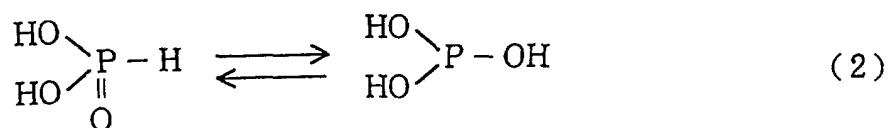
作为含磷化合物(b), 没有特别的限制, 可列举的有, 例如, ①选自磷酸, 胂酸, 次胂酸, 二胂酸, 次磷酸, 二磷酸三聚磷酸和偏磷酸的磷酸化合物; ②磷酸化合物的酯化物; ③磷酸化合物的碱金属或铵盐; ④向磷酸化合物中导入酯键和碱金属键或铵盐键的化合物; ⑤胂化合物和⑥六烷基磷酸三酰胺等。更具体地说, 作为含磷化合物, 可用以下化合物作为示例。

< 磷酸化合物 >

(1) 磷酸

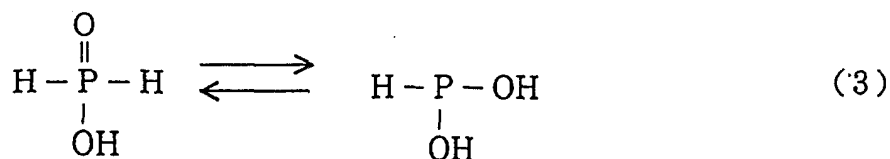


(2) 胂酸 (亚磷酸)



胂酸是具有 P-H 键的氧化数为 3 的磷的二碱基酸(左式)。也应考虑到互变异构体(右式)的存在。

(3) 次胂酸 (次亚磷酸)



次胂酸是氧化数 1 的磷的一碱基酸(左式)。也应考虑到互变异构体(右式)的存在。

(4) 二磷酸 (二亚磷酸)



(5) 次磷酸



(6) 焦磷酸 (二磷酸)



(7) 三聚磷酸 (三磷酸)



(8) 偏磷酸



< 磷酸化合物的酯化物 >

(1) 磷酸二氢烷基酯



作为 R, 不仅可以是烷基, 苯基, 烷基苯基等烃基, 也包括例如烷基苯基, 聚氧化乙烯基, 烷基苯基聚氧化乙烯基等疏水性基团。这一点在以下的化合物中相同。

(2) 磷酸二烷基酯



(3) 磷酸三烷基酯

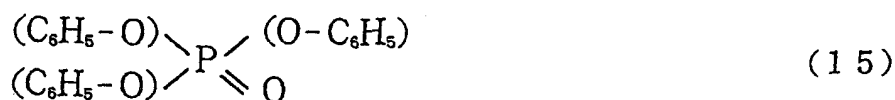


除上述以外, 可以是例如膦酸二甲酯, 膦酸二乙酯, 膦酸三乙酯, 膦酸三异丙酯, 膦酸三苯基酯等膦酸酯; 偏磷酸酯等各种磷酸化合物的酯。

膦酸酯是下述式(12)~(14)表示的含磷化合物。



作为磷酸化合物的酯化物的具体例, 可列举的有, 例如式(15)



所示的三苯基磷酸酯。

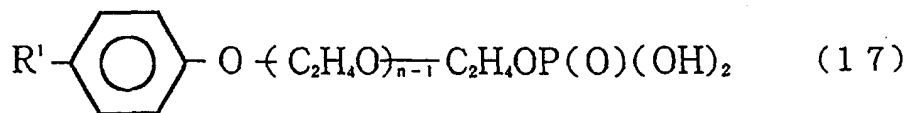
式(16)



所示的三(壬基苯基)磷酸酯。

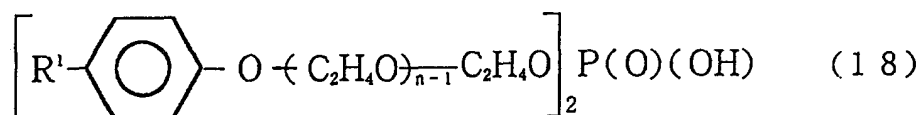
作为具有疏水基的磷酸化合物的酯化物, 可列举的有, 各种磷酸酯类表面活性剂, 其中, 一般作为防锈剂使用的磷酸酯类表面活性剂。由于同时具有抑制米花状聚合物或橡胶状聚合物的效果和防锈效果,

因此特别优选。作为磷酸酯类表面活性剂的具体例子，可列举的有：
式(17)



(式中 R^1 表示碳原子数通常为 7~18，多数情况为 8~9 的烷基， n 是平均加成摩尔数，通常为 1~18，多数情况为 2~8) 所示的磷酸二氢烷基酯。

式(18)



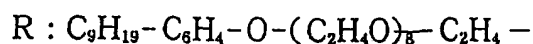
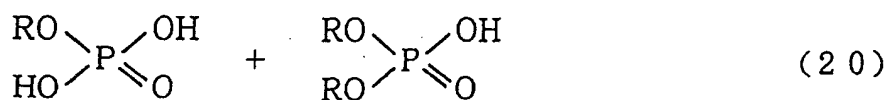
(式中 R^1 表示碳原子数通常为 7~18，多数情况为 8~9 的烷基， n 是平均加成摩尔数，通常为 1~18，多数情况为 2~8) 所示的磷酸氢二烷基酯。

式(19)

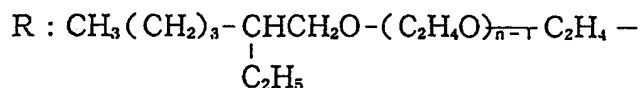


(式中 R^1 表示碳原子数通常为 7~18，多数情况为 8~9 的烷基， n 是平均加成摩尔数，通常为 1~18，多数情况为 2~6。 m 为 1~3 整数) 所示的磷酸酯等。更具体地说，作为磷酸酯类表面活性剂，例如，是聚环氧乙烷壬基苯基醚磷酸酯时，可列举的有：

式(20)



所示的磷酸酯混合物(例如，花王公司制造的拉特目尔(ラテムル)P-909)。



(式中, n 为 2~6) 所示的磷酸三烷基酯 (例如, 花王公司制造的佩来克斯 (ペレックス) RP) 等。

< 磷酸化合物的碱金属盐或铵盐 >

(1) 磷酸二氢盐



式中 M 是 Na, K 等碱金属, 或铵基。在下式中也相同。

(2) 磷酸氢二盐



(3) 磷酸盐



作为磷酸二氢盐的具体例, 可列举的有, 例如, 式 (25) 所示的磷酸二氢钠。



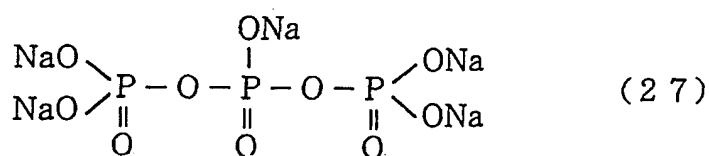
也可使用上述以外的各种磷酸化合物的碱金属盐或铵盐。另外, 在同一磷酸化合物中, 也可使用碱金属和铵基结合的混合盐。

作为其它磷酸化合物的碱金属盐的具体例, 可列举的有, 例如,

式 (26)



(式中, n 通常为 3~16, $n=6$ 时, 是六偏磷酸钠) 所示的偏磷酸钠。
式 (27)



所示的三聚磷酸钠等。

另外, 作为磷酸化合物的碱金属盐或铵盐, 可列举的有, 磷酸钾, 磷酸氢铵, 焦磷酸钾, 焦磷酸钠, 三聚磷酸钾, 三聚磷酸钠等。

< 向磷酸化合物中导入酯键和碱金属盐键或铵盐键的化合物 >

(1) 二烷基磷酸盐



式中, 作为 R , 是烷基, 苯基, 烷基苯基, 如前述的疏水基团等, 作为 M 是碱金属, 铵基。在下式中也相同。

(2) 单烷基磷酸氢二盐



作为这些化合物的具体例, 可列举的有, 例如式 (30)



所示的单烷基磷酸二钾盐,

式 (31)



所示的二烷基磷酸钾等。

作为这类化合物的具体例,可列举的有,焦磷酸钾 2-乙基己基酯,焦磷酸钠 2-乙基己基酯等。

< 磷化合物 >

作为磷化合物,可列举的有,例如,式 (32)



所示的三苯基磷 $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]$ 或三乙基磷 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}]$ 等。

< 六烷基磷酸三酰胺 >

作为含磷化合物,可使用式 (33)



所示的六烷基磷酸三酰胺。式中 R 是甲基时,为六甲基磷酸三酰胺。

作为本发明中使用的含磷化合物,优选磷酸化合物,磷酸化合物的碱金属盐或铵盐,三(壬基苯基)磷酸酯,六甲基磷酸三酰胺,特别优选磷酸化合物,磷酸化合物的碱金属盐或铵盐。

作为本发明聚合防止剂组合使用的化合物(a)含磷化合物(b),总是稳定的,对烃混合物或萃取溶剂的溶解性优良,由于在多数情况下为液体,所以处理性良好。另外,本发明的聚合防止剂,在多数情况下耐蚀性优良,加上很难腐蚀装置,因此可抑制由于铁锈引起的米花状聚合物的生成。

化合物(a)与含磷化合物(b)的重量比为 1:10 ~ 100:1, 优选 1:1 ~ 80:1, 更优选 1:2 ~ 70:1. 如果化合物(a)与含磷化合物(b)的使用比例在上述范围以外, 则很难获得两者的协同效果。

作为本发明的聚合防止剂的使用方法, 在从含有共轭二烯的烃混合物中分离纯化共轭二烯的过程中使用时, 例如, 有①向萃取蒸馏中供给的含有共轭二烯的烃混合物中添加的方法; ②向萃取溶剂中添加的方法; ③向萃取蒸馏塔中的烃混合物和萃取溶剂的混合物中添加的方法等。优选将聚合防止剂从比萃取蒸馏塔(第1萃取蒸馏塔)中萃取溶媒供给段更靠上的部分的萃取蒸馏塔的侧部, 萃取蒸馏塔塔顶的凝缩器入口中或出口连续地供给。另外, 根据需要, 也可将聚合防止剂供给到第2萃取蒸馏塔, 或其它的分步蒸馏塔中。作为供给方法, 有将聚合防止剂在烃混合物或萃取溶剂中定量溶解的溶液喷淋, 或滴加等方法。本发明的聚合防止剂, 可向单体, 单体混合物, 含有单体的烃混合物等中添加使用。另外, 本发明的聚合防止剂, 可将化合物(a)与含磷化合物(b)混合后添加, 也可将化合物(a)和含磷化合物(b)分别添加。

本发明的聚合防止剂, 为防止早期聚合应足量使用。例如, 在用共轭二烯的萃取蒸馏进行纯化的步骤中使用聚合防止剂时, 相对于含有共轭二烯的烃混合物和萃取溶剂的总重量, 聚合防止剂的用量通常为 0.1 ~ 2000ppm, 优选 50 ~ 1000ppm。在进行萃取蒸馏时, 如果体系中存在大量的氧, 则凝缩器等中会附着生成的聚合物, 这就会污染装置。由于避免氧的混入很难, 为了使例如, 从萃取蒸馏塔塔顶放出的气相中氧的浓度通常在 1 ~ 300ppm, 优选 5 ~ 200ppm, 更优选 5 ~ 100ppm 左右, 优选使用在萃取溶剂中添加氧捕捉剂等方法进行调整。

本发明的聚合防止剂, 也可在气体和液体分解操作后, 在乙烯, 丙烯, 丁烯, 丁二烯和它们的混合物等烯烃类烃化合物的回收过程中适当使用。具体地说, 在将含有选自在乙烯, 丙烯, 丁烯, 丁二烯和它们的混合物的烯烃类化合物和其它不饱和烯烃类烃化合物的有机供给流从前述烯烃化合物的塔顶流与含有其它不饱和烯烃类烃化合物的

塔底流分离的过程中，可在有机供给流中添加使用本发明的聚合防止剂。本发明的聚合防止剂的使用比例为，以有机供给流的重量为基准，通常在 0.1 ~ 2000ppm 范围内选择。

另外，本发明聚合防止剂，也可添加到共轭二烯，芳香族乙烯，乙烯性不饱和腈， α -烯烃等单体或单体混合物中使用。此时，聚合防止剂的使用比例，以单体或单体混合物的重量为基准，通常在 0.1 ~ 2000ppm 范围内选择。

在使用本发明的聚合防止剂时，可在不损坏本发明目的范围内，使用其它的聚合禁止剂，链转移剂，氧捕捉剂等。本发明的聚合防止剂，虽然可两者混合使用，但也可分别添加到如前各种体系中。

实施例

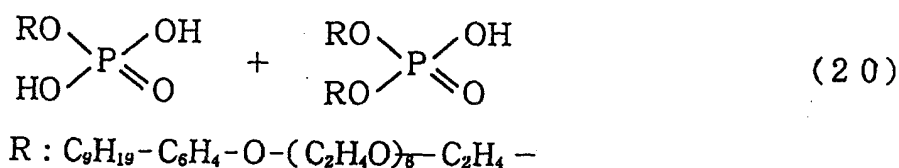
下面列举实施例和比较例，对本发明进行更具体的说明。

[实施例 1]

将 C5 烃馏分在第 1 萃取蒸馏塔中用 DMF 萃取蒸馏得到的塔底液体，即含有异戊二烯和比异戊二烯对溶剂的溶解度高的物质（易溶解烃）的萃取液作为“含有共轭二烯的烃混合物”使用，进行以下试验。该萃取液中的异戊二烯浓度约为 15 重量%。

在 100 毫升的耐压玻璃容器中，加入萃取液 20 克，氧合计 180ppm（每 8 小时加 60 ppm，共加 3 次），铁片（用于进行腐蚀性评价）和聚合禁止剂，密闭后，在 125℃ 反应 24 小时。

作为聚合禁止剂中的化合物(a)，使用 N,N-二乙基羟胺(DEHA)。作为含磷化合物(b)使用磷酸酯类表面活性剂（防锈剂）如下式 (20)



所示的酯混合物（花王公司制造的拉特目尔（ラテムル）P-909）。将

聚合禁止剂的各成分，分别每 8 小时加入 480ppm，添加 3 次。

反应后，内容物用滤纸过滤，干燥滤纸上残留的物质作为“聚合物”，干燥滤液残留的物质作为“highboil (ハイボイル)”。它们都是异戊二烯聚合后的聚合物，由于“highboil (ハイボイル)”是相对聚合度低的，溶剂可溶的，因此相当于橡胶状聚合物，测定聚合物和 highboil 的量，算出它们相对于异戊二烯的重量比（重量%）。另外，观察铁片的变化，评价腐蚀程度。单位为 $\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{天}$ （每天 100cm^2 的腐蚀减量 mg ）。结果如表 1 所示。

[比较例 1 ~ 4]

除了如表 1 所示变化聚合禁止剂的种类和添加量以外，与实施例 1 同样进行反应。只是，在比较例 2 中，最初添加 2.5% 糠醛。比较例 3 ~ 4 中，将各成分每 8 小时添加 480ppm，添加 3 次。结果如表 1 所示。

表 1

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil(%)	合计 (%)	腐蚀 ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{天}$)
实施例 1	DEHA/含磷化合物 (各 480ppm/次)	0.07	0.25	0.32	0.0
比较例 1	无	1.00	0.08	1.08	1.5
比较例 2	糠醛 (2.5%/系)	0.32	0.16	0.48	3.0
比较例 3	DEHA (480ppm/次)	0.70	0.11	0.81	0.0
比较例 4	DEHA/草酸(1:2mol) (480ppm/次)	0.06	0.27	0.33	25.5

注:

①使用粗异戊二烯 DMF 溶液（更易溶的萃取物）。

②氧=60ppm。

③反应条件: 125℃ ×24 小时。

④DEHA: N,N-二乙基羟胺。

由表 1 的结果可看出, 使用本发明聚合禁止剂(实施例 1)可抑制异戊二烯的聚合反应, 而且不会引起腐蚀。与此相对, 在不添加聚合禁止剂时(比较例 1), 聚合物生成急剧增加。在使用现有技术中的糠醛时(比较例 2), 对聚合反应的抑制效果小, 可看到有较大的腐蚀性。在单独作用 DEHA 时(比较例 3), 对聚合反应的抑制效果不充分。在 DEHA 和草酸并用时(比较例 4), 对聚合反应的抑制效果良好, 但有腐蚀性, 因此, 在长时间进行萃取蒸馏操作时, 预测会生成由于铁锈引起的米花状聚合物。

[实施例 2~5 和比较例 5~20]

除了在实施例 1 中, ①用纯化的异戊二烯的 DMF 溶液(异戊二烯浓度=15 重量%)代替粗异戊二烯的 DMF 溶液; ②不加入铁片; ③按照表 2 所示变化聚合物禁止剂的种类和量比; ④氧的浓度在 60ppm~180ppm 之间变化, 而且⑤反应条件在 125℃ ×24 小时到 100℃ ×3 天之间变化, 这些条件变化外, 其他与实施例 1 同样进行试验。只是, 各成分按照表 2 所示的量开始添加到体系中。另外, 比较例 5 中, 不添加氧和聚合禁止剂。除此以外的实施例和比较例中, 以 180ppm 添加氧。结果如表 2 所示。

表 2

	聚合禁止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
实施例 2	DEHA(180ppm)/磷酸(180ppm)	0.04	0.06	0.10
实施例 3	DEHA(360ppm)/磷酸(180ppm)	0.01	0.08	0.09
实施例 4	DEHA(180ppm)/磷酸二氢钠 (180ppm)	0.01	0.06	0.07
实施例 5	DEHA(360ppm)/磷酸二氢钠 (180ppm)	0.01	0.06	0.07
比较例 5	无(也无氧)	0.06	0.12	0.18
比较例 6	只有氧(180ppm)	0.54	0.08	0.62
比较例 7	糠醛(2.5%)	0.26	0.12	0.38
比较例 8	DEHA(180ppm)	0.19	0.09	0.28
比较例 9	磷酸(180ppm)	0.41	0.07	0.48
比较例 10	磷酸(360ppm)	0.26	0.08	0.34
比较例 11	磷酸二氢钠(180ppm)	0.09	0.32	0.41
比较例 12	磷酸二氢钠(360ppm)	0.13	0.28	0.41
比较例 13	氢醌(180ppm)	0.41	0.48	0.89
比较例 14	TBC(180ppm)	0.04	0.31	0.35
比较例 15	BHT(180ppm)	0.61	0.10	0.71
比较例 16	单乙醇胺(180ppm)	0.38	0.40	0.78
比较例 17	氢醌(180ppm)/磷酸(180ppm)	0.34	0.11	0.45
比较例 18	TBC(180ppm)/磷酸(180ppm)	0.18	0.06	0.24
比较例 19	BHT(180ppm)/磷酸(180ppm)	0.35	0.07	0.42
比较例 20	单乙醇胺(180ppm)/磷酸 (180ppm)	0.38	0.10	0.48

注:

①使用纯化异戊二烯 DMF 溶液。

② 氧 = 180ppm.

③ 反应条件 = 100℃ ×3 天.

④ DEHA: N,N-二乙基羟胺.

⑤ TBC: 4-叔丁基邻苯二酚.

⑥ BHT: 2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚.

从表 2 的结果可知, 使用本发明的聚合禁止剂时(实施例 2~5), 可显著抑制聚合反应。与此相对, 在不使用聚合防止剂时(比较例 5~6), 使用现有技术的聚合禁止剂或具有本发明范围以外的组成的聚合禁止剂时(比较例 7~20), 不能得到充分的聚合反应抑制效果。因此, 可理解, 将本发明的方法附加到含有实际的萃取蒸馏的蒸馏操作中, 对米花状聚合物或橡胶状聚合物的抑制效果很优秀。

[实施例 6]

将纯化的异戊二烯(纯度 99.3%)的二甲基甲酰胺(DMF)溶液(异戊二烯浓度 = 15 重量%)20 克, 装入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm(每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 亚硝酸钠 90ppm, 和磷酸二氢钠 90ppm, 密闭后, 在 100℃反应 3 天。为了加速反应加入氧。反应后, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 3 所示。

[实施例 7 和比较例 21~24]

除了按照表 3 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 6 同样进行操作。只是, 在比较例 21 中, 不添加聚合防止剂, 只添加氧。另外, 比较例 22~24 和实施例 7 中, 与实施例 6 相同, 添加 180ppm 的氧。结果如表 3 所示。

表 3

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 21	氧(180ppm)	0.46	0.21	0.67
比较例 22	磷酸二氢钠(180ppm)	0.03	0.27	0.30
比较例 23	亚硝酸钠(90ppm)	0.02	0.14	0.16
比较例 24	亚硝酸钠(180ppm)	0.02	0.12	0.14
实施例 6	亚硝酸钠(90ppm)/ 磷酸二氢钠(90ppm)	0.01	0.06	0.07
实施例 7	亚硝酸钠(180ppm)/ 磷酸二氢钠(180ppm)	0.01	0.06	0.07

从表 3 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b)(实施例 6~7), 与比较例 21~24 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。

[实施例 8]

将纯化的丁二烯(纯度 99.2%)的 DMF 溶液(丁二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器, 再加入氧合计 180ppm(每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 亚硝酸钠 120ppm, 和磷酸二氢钠 120ppm, 密闭后, 在 100℃反应 3 天。反应后, 与实施例 1 相同, 测定聚合物和 highboil 的量, 算出相对于丁二烯量的比例(重量%)。结果如表 4 所示。

[比较例 25~26]

除了按照表 4 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 8 同样进行操作。只是, 在比较例 25 中, 不添加聚合防止剂, 只添加氧。另外, 比较例 26, 也与实施例 8 相同, 添加 180ppm 的氧。结果如表 4 所示。

表 4

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 25	氧(180ppm)	0.29	0.08	0.37
比较例 26	亚硝酸钠(120ppm)	0.05	0.12	0.17
实施例 8	亚硝酸钠(120ppm) / 磷酸二氢钠(120ppm)	0.01	0.08	0.09

由表 4 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 8), 与比较例 25-26 结果相比较, 可显著抑制丁二烯的聚合。

[实施例 9]

将纯化的丁二烯 (纯度 99.2%) 的 DMF 溶液 (丁二烯浓度 = 15 重量 %) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm (每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 亚硝酸钠 90ppm, 和磷酸二氢钠 90ppm, 密闭后, 在 100℃ 反应 3 天。反应后, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 5 所示。

[比较例 27 ~ 28]

除了按照表 5 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 9 同样进行操作。只是, 在比较例 27 中, 不添加聚合防止剂, 只添加氧。另外, 比较例 28, 也与实施例 9 相同, 添加 180ppm 的氧。结果如表 5 所示。

表 5

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 27	氧(180ppm)	0.29	0.03	0.35
比较例 28	亚硝酸钠(90ppm)	0.04	0.09	0.13
实施例 9	亚硝酸钠(90ppm) / 磷酸二氢钠(90ppm)	0.01	0.05	0.06

由表 5 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 9), 即使在这类化合物添加量较少时, 与比较例 27-28 结果相比较, 也可显著抑制丁二烯的聚合。

[实施例 10]

将纯化的异戊二烯的 DMF 溶液 (异戊二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm (每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 4-氧代-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基 180ppm, 和磷酸二氢钠 180ppm, 密闭后, 在 100℃反应 3 天。反应后, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 6 所示。

[实施例 11 和比较例 29 ~ 32]

除了按照表 6 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 10 同样进行操作。只是, 在比较例 29 中, 不添加聚合防止剂, 只添加氧。另外, 比较例 30 ~ 32 和实施例 11, 也与实施例 10 相同, 添加 180ppm 的氧。结果如表 6 所示。

表 6

	聚合防止剂	聚 合 物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 29	氧(180ppm)	0.39	0.19	0.58
比较例 30	磷酸二氢钠(180ppm)	0.02	0.29	0.31
比较例 31	4-氧代-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基(180ppm)	0.37	0.06	0.43
比较例 32	4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基(180ppm)	0.22	0.06	0.28
实施例 10	4-氧代-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基(180ppm)/ 磷酸二氢钠(180ppm)	0.02	0.06	0.08
实施例 11	4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基(180ppm)/ 磷酸二氢钠(180ppm)	0.01	0.05	0.06

从表 6 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 10~11), 与比较例 29~32 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。

[实施例 12]

将纯化的异戊二烯的 DMF 溶液 (异戊二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm (每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 亚硝基苯基羟胺铵盐 180ppm, 和磷酸二氢钠 180ppm, 密闭后, 在 100℃ 反应 3 天。反应后, 与实施例 1 相同, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 7 所示。

[比较例 33~35]

除了按照表 7 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 12 同样进行操作。只是, 在比较例 33 中, 不添加聚合防止剂, 只添加氧。另外, 比较例 34~35, 也与实施例 12 相同, 添加 180ppm 的氧。结果如表 7 所示。

表 7

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 33	氧(180ppm)	0.22	0.06	0.28
比较例 34	磷酸二氢钠(180ppm)	0.13	0.24	0.37
比较例 35	亚硝基苯基羟胺铵盐 (180ppm)	0.26	0.07	0.33
实施例 12	亚硝基苯基羟胺铵盐 (180ppm)/ 磷酸二氢钠(180ppm)	0.09	0.05	0.14

从表 7 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物

(b) (实施例 12), 与比较例 33 ~ 35 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。

[实施例 13]

将纯化的异戊二烯的 DMF 溶液 (异戊二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm (每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 亚硝酸钠 180ppm, 和磷酸二氢钠 180ppm, 密闭后, 在 100℃ 反应 3 天。反应后, 与实施例 1 相同, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 8 所示。

[实施例 14]

除了使用花王公司制造的佩来克斯 (ペレックス) RP (倍半聚氧乙烯-2-乙基己基磷酸酯) 代替磷酸二氢钠以外, 与实施例 13 同样进行操作。结果如表 8 所示。

[实施例 15]

除了使用三 (壬基苯基) 磷酸酯代替磷酸二氢钠以外, 与 13 同样进行操作。结果如表 8 所示。

[比较例 36]

除了不使用聚合防止剂, 只添加氧以外, 与实施例 13 同样进行操作。结果如表 8 所示。

[比较例 37]

除了添加亚硝酸钠 180ppm 作为聚合防止剂以外, 与 13 同样进行操作。结果如表 8 所示。

表 8

	聚合防止剂	聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
比较例 36	氧(180ppm)	0.41	0.08	0.49
比较例 37	亚硝酸钠(180ppm)	0.03	0.13	0.16
实施例 13	亚硝酸钠(180ppm)/ 磷酸二氢钠(180ppm)	0.01	0.05	0.06
实施例 14	亚硝酸钠(180ppm)/ 佩来克斯(ペレックス) RP (180ppm)	0	0.06	0.06
实施例 15	亚硝酸钠(180ppm)/ 三(壬基苯基)磷酸酯 (180ppm)	0.01	0.07	0.08

从表 8 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b)(实施例 13~15), 与比较例 36~37 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。

[实施例 16]

将纯化的异戊二烯的 DMF 溶液(异戊二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm(每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), N,N-二乙基羟胺(DEHA) 180ppm, 和磷酸二氢钠 3.6ppm 和铁片, 密闭后, 在 100℃反应 3 天。反应后, 与实施例 1 相同, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 9 所示。

[实施例 17~21 和比较例 38~46]

除了按表 9 所示变化聚合防止剂的种类和添加量以外, 与实施例 16 相同的反应。结果如表 9 所示。

表 9

	氧 (ppm)	DEHA (ppm)	含磷化合物		聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
			种类	(ppm)			
比较例 38	-	-	无	-	0.09	0.08	0.17
比较例 39	180	-	无	-	0.58	0.08	0.66
比较例 40	180	180	无	-	0.27	0.06	0.33
比较例 41	180	-	磷酸二氢钠	180	0.05	0.23	0.28
比较例 42	180	-	六甲基磷酸三酰胺	180	0.12	0.07	0.19
比较例 43	180	-	三苯基膦	180	0.20	0.36	0.56
比较例 44	180	-	膦酸三甲酯	180	0.08	0.28	0.36
比较例 45	180	-	膦酸三苯基酯	180	0.48	0.09	0.57
比较例 46	180	-	三乙基膦	180	0.27	0.25	0.52
实施例 16	180	180	磷酸二氢钠	3.6	0.02	0.06	0.08
实施例 17	180	180	六甲基磷酸三酰胺	18	0.04	0.04	0.08
实施例 18	180	180	三苯基膦	18	0.02	0.07	0.09
实施例 18	180	180	膦酸三甲酯	18	0.06	0.04	0.10
实施例 20	180	180	膦酸三苯基酯	18	0.05	0.09	0.14
实施例 21	180	180	三乙基膦	18	0.05	0.10	0.15

(注)

① DEHA: N,N-二乙基羟胺。

从表 9 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b)(实施例 16~21), 与比较例 38~46 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。另外, 在各实施例中, 没有观察到铁片的腐蚀。

[实施例 22]

将纯化的异戊二烯的 DMF 溶液(异戊二烯浓度 = 15 重量%) 20 克, 加入 100 毫升的耐压玻璃容器中, 再加入氧合计 180ppm(每 8 小时添加 60ppm, 添加 3 次), 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基

(HTPO)180ppm, 和六甲基磷酸三酰胺 180ppm 和铁片, 密闭后, 在 100℃ 反应 3 天。反应后, 与实施例 1 相同, 算出聚合物和 highboil 的比例。结果如表 10 所示。

[实施例 23~25 和比较例 47~49]

除了按表 10 所示变化聚合禁止剂的种类和添加量以外, 与实施例 22 同样地进行反应。结果如表 10 所示。

表 10

	氧 (ppm)	HTPO (ppm)	含磷化合物		聚合物 (%)	highboil (%)	合计 (%)
			种类	(ppm)			
比较例 47	-	-	无	-	0.09	0.08	0.17
比较例 48	180	-	无	-	0.57	0.08	0.65
比较例 49	180	180	无	-	0.14	0.07	0.21
实施例 22	180	180	六甲基磷酸三酰胺	180	0.00	0.02	0.02
实施例 23	180	180	三乙基膦	180	0.01	0.04	0.05
实施例 24	180	180	三苯基膦	180	0.06	0.05	0.11
实施例 25	180	180	膦酸三甲酯	180	0.06	0.06	0.12

(注)

①HTPO: 4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基

从表 10 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 22~25), 与比较例 47~49 的结果相比较, 可显著抑制异戊二烯的聚合。另外, 在各实施例中, 没有观察到铁片的腐蚀。

[实施例 26]

将苯乙烯 500 毫升用 1N 氢氧化钠 200 毫升洗涤 2 次, 接着用 200 毫升水洗涤 2 次后, 向其中加入沸石 (东ソー(株)制, 沸石 A-3) 进行干燥。这里的洗涤和干燥, 是分别将含有苯乙烯的混合物在瓶中振摇 2~3 分钟进行的。

取出上述纯化的苯乙烯装入安瓿。此时，添加 N,N-二乙基羟胺 (DEHA) 50ppm 和磷酸二氢钠 50ppm。氛围气体为空气。在 120℃ 反应 1 小时后，干燥，测定 highboil 的量。结果如表 11 所示。

[实施例 27~28 和比较例 50~53]

除了按表 11 所示变化聚合禁止剂的种类和添加量以外，与实施例 26 同样地进行反应。结果如表 11 所示。

表 11

	NO 自由基化合物或前体		磷酸二氢钠 (ppm)	highboil (%)
	种类	(ppm)		
比较例 50	无	-	0	10.40
比较例 51	DEHA	50	0	5.71
实施例 26	DEHA	50	50	1.79
比较例 52	HTPO	50	0	0.44
实施例 27	HTPO	50	50	0.17
比较例 53	BOTS	50	0	3.34
实施例 28	BOTS	50	50	2.33

(注)

① DEHA : N,N-二乙基羟胺。

② HTPO: 4-羟基-2,2,6,6,-四甲基哌啶-1-氧自由基 (伯东公司制造, PS7300P)。

③ BOTS: 双(1-氧自由基-2,2,6,6,-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯 (Ciba-Geigy 公司制造, CiBA5415)。

从表 11 的结果可知，作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 26~28)，与比较例 50~53 的结果相比较，可显著抑制苯乙烯的聚合。

[实施例 29~30 和比较例 54~55]

除了按表 12 所示改变化合物(a)和磷酸二氢钠的使用比例, 且在 120℃反应 3 小时以外, 与实施例 26 进行同样操作。结果如表 12 所示。

表 12

	NO 自由基化合物或前体		磷酸二氢钠 (ppm)	highboil (%)
	种类	(ppm)		
比较例 54	HTPO	500	0	1.63
实施例 29	HTPO	500	500	0.31
比较例 55	BOTS	500	0	2.54
实施例 30	BOTS	500	500	0.40

注:

① HTPO: 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基 (伯东公司制造, PS7300P)。

② BOTS: 双(1-氧自由基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯 (Ciba-Geigy 公司制造, CiBA5415)。

从表 12 的结果可知, 作为聚合防止剂并用化合物(a)和含磷化合物(b) (实施例 29~30), 与比较例 54~55 的结果相比较, 可显著抑制苯乙烯的聚合。

产业上利用性

按照本发明, 提供了在共轭二烯、芳香族乙烯、乙烯性不饱和腈、 α -烯烃等单体或单体混合物, 含有该单体的烃混合物的制造、纯化、贮藏、运输、调合、使用等各种作业阶段中, 为防止发生不期望的早期聚合的聚合防止剂, 防止聚合的方法和含有单体和聚合防止剂的聚合防止性组合物。

本发明的聚合防止剂, 在从含有共轭二烯的烃混合物中通过包括萃取蒸馏的蒸馏操作分离共轭二烯的纯化共轭二烯的制造方法中, 对于抑制米花状聚合物或橡胶状聚合物的生成特别有效。

