

申請日期	85.4.05
案 號	85103962
類 別	(C) 化學

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

383334

發明專利說明書
發新

一、發明 名稱	中 文	抑制乙烯基芳族單體聚合之組合物及方法
	英 文	"COMPOSITIONS AND METHODS FOR INHIBITING VINYL AROMATIC MONOMER POLYMERIZATION"
二、發明 創作人	姓 名	1. 革西拉·B·亞漢聖特 2. 伊革·K·漢瑞西
	國 籍	1. 烏拉圭 2. 德國
	住、居所	1. 美國德州凱蒂市卡索班路20667號 2. 美國德州春天市威利道3207號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商培茲實驗股份有限公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓夕凡尼亞州特瑞沃斯市蘇馬頓路4636號
	代 表 人 姓 名	亞歷山大·D·瑞西

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1995.6.12. 案號：08/489,904. 有 無主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝 訂 線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明範疇

本發明有關一種抑制乙烯基芳族單體化合物之不需要聚合之方法。尤其，本發明有關一種組合物，其包含具有抑制乙烯基芳族單體化合物聚合之苯醌衍生物及羥胺化合物。

發明背景

一般用於生產苯乙烯之工業方法包括分離及純化法，諸如蒸餾，以去除不需要之雜質。不幸地，在高溫下進行之純化法增加不期望之聚合的比率。蒸餾通常係於真空下進行，以使單體損失減至最少。氧之存在(雖然最後在苯乙烯蒸餾中排除)亦促進單體之聚合。

此種聚合不僅造成所需之單體之最終產物的損失，亦因在加工裝置上之聚合物形成及／或聚合物附聚，而造成生產效率之損失。一般在蒸餾期間所發生之苯乙烯單體之熱聚合，促使正常(及直鏈)聚合物之形成。形成之聚苯乙烯之特徵係其玻璃狀及透明外觀，及其於苯乙烯單體及許多有機溶劑中之溶解度。

通常於工業上用以抑制乙烯基芳族單體之聚合的化合物係二硝基苯酚族。例如，Watson等人之美國專利編號4,105,506教示一種使用2,6-二硝基對甲酚充作供乙烯基芳族化合物用之聚合抑制的用途。Butler等人之美國專利4,466,905教示一種2,6-二硝基對甲酚與對苯二胺之組合物，其用以抑制在蒸餾中存有氧時之聚合。該組合物採用N-芳基-N'-烷基對苯二胺與氧之反應之氧化產物。Martin之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(2)

美國專利第4,720,566號教示一種使用羥胺化合物及苯基對苯二胺化合物抑制丙烯腈在驟冷塔中之聚合的用途。

Otsuki等人之美國專利第3,674,651號揭示一種苯醌用於抑制丙烯酸聚合之用途。Arhancet等人之美國專利5,396,004教示一種苯二胺化合物及羥胺化合物(較佳羥烷基羥胺)之組合物在加工期間抑制乙烯基芳族化合物聚合之用途。

捷克斯洛伐克專利第163,428號揭示一種利用2,4-二硝基鄰甲酚及二乙基羥胺使苯乙烯及二乙烯基苯安定化之方法。歐洲專利申請案240297教示一種此組合物抑制苯乙烯聚合的方法。然而，使用二乙基羥胺在苯乙烯純化法中會有問題，因其於760 mmHg下之沸點係125°C至130°C，接近苯乙烯，而在加工期間被苯乙烯夾帶出來。

目前已於苯乙烯及其他乙烯基芳族單體中採用各式各樣之抑制劑組合物，以抑制不期望之聚合。已使用之試劑包括硫、對苯醌、苯二胺、第三丁基焦兒茶酚、吩噻嗪、羥胺及受阻酚。然而，此等化合物有許多存在高毒性、不穩定、在高溫下有爆炸危險及在加工條件下功效不足之缺點(即，抑制劑需要氧方才有效)。本發明者已發現一種新穎之組合物，其協合地作用以抑制乙烯基芳族單體聚合，同時避免已知之抑制劑所併生之問題。

發明詳述

本發明有關一種抑制乙烯基芳族單體化合物之聚合的方法，其包括在單體中添加苯醌衍生物與羥胺化合物之組合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

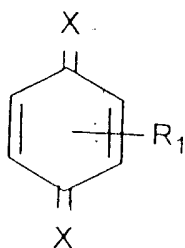
五、發明說明(3)

物。

本發明之組合物可在加工條件下抑制乙烯基芳族單體之聚合。此等加工條件包括(但不限於)製備、純化、蒸餾及真空蒸餾法。本發明組合物在存有氧和在無氧加工條件下皆有效。"無氧"一辭意指經常加工乙烯基芳族單體(尤其是苯乙烯)之實質無氧條件。此等條件(例如蒸餾及純化法)通常存有低於每百萬份2份之氧，較佳低於每百萬份1份之氧。

藉本發明組合物處理之乙烯基芳族單體包括(但不限於)苯乙烯、溴化苯乙烯、二乙烯基苯、及2-甲基苯乙烯。本發明組合物對於抑制苯乙烯單體之聚合特別有效。

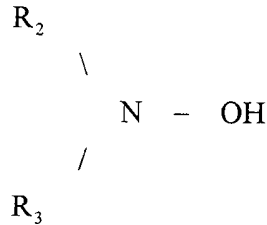
可用於本發明之苯醌衍生物通常具有下式



其中X係N-R或O；R係H、苯基或C₁至C₇烷基；且R₁係C₁至C₇烷基。較佳之苯醌衍生物係第三丁基苯醌及N,N-二甲基吡啶苯胺(酚藍)。

可用於本發明之羥胺化合物通常具有下式

五、發明說明(4)



其中R₂及R₃係相同或相異，且係氫、烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、或羥烷基，較佳具有約3個至約20個碳原子。較佳之羥胺化合物係雙(羥丙基)羥胺(HPHA)。

苯乙烯一般係於介於95°C及125°C間之溫度下加工。本發明組合物可在此等溫度範圍內抑制苯乙烯之聚合。

本發明方法所用之苯醌衍生物及羥胺化合物之總量係足以抑制聚合之量，且係根據加工該乙烯基芳族單體及曝露於高溫之條件改變。在較高之加工溫度及較高之單體污染下，通常需要較大量之聚合抑制組合物。

本發明中，"有效抑制量"定義為組合物可有效地抑制聚合之量。本發明組合物之有效量較佳係由每百萬份單體約1份至約10,000份。更佳之有效量係每百萬份單體約100份至約2000份。

苯醌衍生物化合物相對於羥胺化合物之重量比係約1:9至9:1，而約1:1較佳。

本發明組合物可在加工系統之任何一點藉任何一種習用方法添加於乙烯基芳族單體，或係分離或個別之成份形式，或係成份之組合物形式。較佳組合物係在添加於乙烯基芳族單體之前，製成單一處理組合物。

五、發明說明(5)

本發明組合物可使用適當之液體載體或溶劑，以分散液或溶液形式添加於乙烯基芳族單體中。可採用任何一種與組合物之個別成份及乙烯基芳族單體相容之溶劑。

因此，可製造一種在對應之處理標準下測量時，較利用單一化合物所得者更有效之乙烯基芳族單體聚合抑制處理。此種協合或增強之活性使各化合物之濃度降低，而所需之聚合抑制劑總量降低，尤其是在較高之加工溫度下時。

較佳之本發明組合物具體實例包含第三丁基苯醌或N,N-二甲基吡啶苯胺(酚藍)及雙(羥丙基)羥胺。

實施例

現在參照數個特例而進一步描述本發明，其僅供說明，而不限制本發明範圍。

回流試驗係於氫下進行。具有所示之量之抑制劑的新蒸餾苯乙烯(70 ml)置入100 ml燒瓶中。溶液以氫排氣30分鐘，隨後以加熱罩將液體加熱至100°C。在整個試驗期間持續以氫排氣。每半小時取樣一次持續2.5小時，並倒入50 ml甲醇中。將形成之聚合物過濾，乾燥過夜並稱重。第三丁基氫醌以氯化鐵氧化，產生對應之第三丁基苯醌(第三丁基BQ)，其不經純化而用於此試驗。試驗結果記錄於表I。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

表 I

在氫下之苯乙烯回流試驗

100 ppm 活性處理

時間(分鐘)	對照組 %形成之聚合物	PB/HPHA %形成之聚合物	第三丁基BQ/HPHA %形成之聚合物
30	1.10	0.02	0.01
60	2.26	0.02	0.02
90	3.69	0.04	0.02
120	4.80	0.07	0.04
150	6.00	0.09	0.09

PB係酚藍(N,N-二甲基吡啶苯胺)

第三丁基BQ係第三丁基苯醌

HPHA係N,N-雙(羥丙基)脛胺

亦進行在苯乙烯中之靜態試驗。具有所示量之抑制劑之新蒸餾苯乙烯(5 ml)置入10 ml試管中並以隔膜閉封。溶液以氫排氣3分鐘。隨後液體於油浴中100°C下加熱2小時。試管於冰浴中冷卻15分鐘，並倒入45 ml甲醇中。過濾形成之聚合物，乾燥過夜並稱重。試驗結果記錄於表II。

五、發明說明(7)

表 II

在氫下之苯乙烯靜態試驗

處理	劑量(ppm活性)	所形成之聚合物百分比
對照組	--	4.22
PB	50	2.97
HPHA	50	2.84
PB/HPHA	50/50	0.60
第三丁基BQ	50	2.24
第三丁基BQ/HPHA	50/50	0.02

PB係酚藍(N,N-二甲基吡啶苯胺)

HPHA係雙(羥丙基)羥胺

第三丁基BQ係第三丁基苯醌

表I及II中所列之結果證明本發明組合物抑制苯乙烯聚合之效果，該組合物所具之特定協合性超越個別成份所擁有者。

雖已針對特定具體實例描述本發明，但熟習此技藝者可清楚地得知本發明之數種其他形式及改良。申請專利範圍及本發明通常應涵蓋所有此等在本發明真實精神及範疇內之形式及改良。

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 抑制乙烯基芳族單體聚合之組合物及方法)

諸如苯乙烯之乙烯基芳族單體之聚合，係藉添加苯醌衍生物與脛胺化合物之組合物而被抑制。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要 (發明之名稱： "COMPOSITIONS AND METHODS FOR INHIBITING VINYL AROMATIC MONOMER POLYMERIZATION")

The polymerization of a vinyl aromatic monomer such as styrene is inhibited by the addition of a composition of a benzoquinone derivative and a hydroxylamine compound.

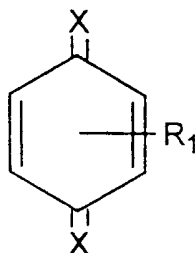
訂

線

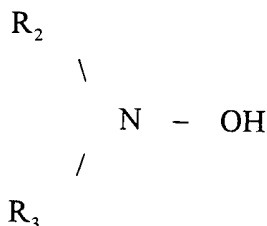
六、申請專利範圍

公告本

1. 一種抑制乙烯基芳族單體聚合之組合物，其包含苯醌衍生物及羥胺化合物，其中苯醌衍生物對羥胺化合物之重量比範圍自約 1 : 9 至 9 : 1；其中該苯醌衍生物具有下式



其中 X 係 N-R 或 O；R 係氫、苯基、或 C₁ 至 C₇ 烷基，且 R₁ 係 C₁ 至 C₇ 烷基；及其中羥胺化合物具有下式



其中 R₂ 及 R₃ 係相同或相異，且係為氫，具有約三個至約二十個碳原子之烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、或羥烷基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該苯醌衍生物係選自包括第三丁基苯醌及 N,N-二甲基吡啶苯胺。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該羥胺化合物係雙(羥丙基)羥胺。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其另外包含乙烯基芳族單體。

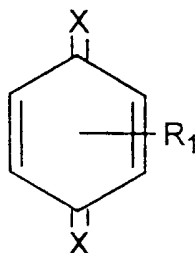
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

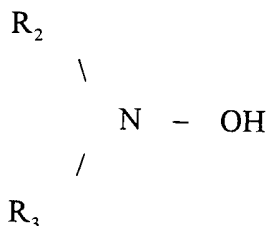
六、申請專利範圍

公告本

1. 一種抑制乙烯基芳族單體聚合之組合物，其包含苯醌衍生物及羥胺化合物，其中苯醌衍生物對羥胺化合物之重量比範圍自約 1 : 9 至 9 : 1；其中該苯醌衍生物具有下式



其中 X 係 N-R 或 O；R 係氫、苯基、或 C₁ 至 C₇ 烷基，且 R₁ 係 C₁ 至 C₇ 烷基；及其中羥胺化合物具有下式



其中 R₂ 及 R₃ 係相同或相異，且係為氫，具有約三個至約二十個碳原子之烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、或羥烷基。

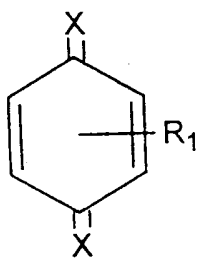
2. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該苯醌衍生物係選自包括第三丁基苯醌及 N,N-二甲基吡啶苯胺。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其中該羥胺化合物係雙(羥丙基)羥胺。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之組合物，其另外包含乙烯基芳族單體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

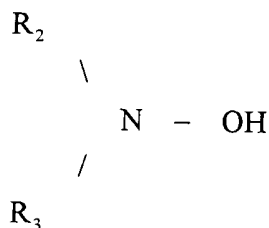
訂

六、申請專利範圍

5. 一種抑制乙烯基芳族單體聚合之方法，其包括於該單體中添加每百萬份單體由1份至約10,000份之組合物，該組合物包含苯醌衍生物及羥胺化合物，其中苯醌衍生物對羥胺化合物之重量比範圍自約1：9至9：1；其中該苯醌衍生物具有下式



其中X係N-R或O；R係氫、苯基、或C₁至C₇烷基，且R₁係C₁至C₇烷基；及其中羥胺化合物係具有下式



其中R₂及R₃係相同或相異，且係為氫，具有約三個至約二十個碳原子之烷基、芳基、烷芳基、芳烷基、或羥烷基。

6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該苯醌衍生物係選自包括第三-丁基苯醌及N,N-二甲基吡啶苯胺。
7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該羥胺化合物係雙(羥丙基)羥胺。
8. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該乙烯基芳族單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

64

六、申請專利範圍

體係苯乙烯。

9. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中該乙烯基芳族單體係進行加工處理。
10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中該加工處理係在介於約95°C至125°C範圍內之溫度下。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

始