

87.12.14 修正
補充

公告本

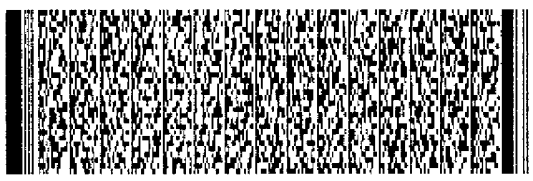
申請日期： 87. 9. 14 案號： 87115259
 類別： 607C

(以上各欄由本局填註)

438770

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	抑制乙烷基芳烴蒸餾期間之聚合作用的方法
	英文	PROCESS FOR INHIBITING POLYMERIZATION DURING DISTILLATION OF VINYL AROMATICS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 羅伯特 爾 法蘭 2. 保羅 爾 庫利克
	姓名 (英文)	1. ROBERT R. FRAME 2. PAUL R. KUREK
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國伊利諾州葛蘭福爾市瓊尼伯路725號 2. 美國伊利諾州巴林頓市屈斯特田路533號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商環球油類產品有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. UOP LLC
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國伊利諾州得布蘭市東阿岡昆路25號
	代表人 姓名 (中文)	1. 湯瑪斯 柯 馬克布萊德
	代表人 姓名 (英文)	1. THOMAS K. McBRIDE



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

美國 US

1997/09/17 08/932,202

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼



五、發明說明 (1)

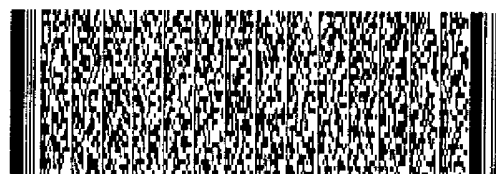
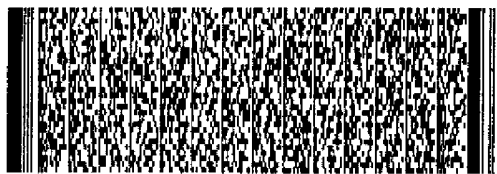
範圍

本發明係關於抑制乙烯基芳烴化合物蒸餾期間，此等聚合化合物之聚合的方法，係經由添加一種亞硝基化合物例如 N-亞硝基-N,N'-二-3-戊基-對-苯二胺至乙烯基芳烴化合物中。

背景

苯乙烯是具有甚大商業上實用性之數種乙烯基芳烴化合物之一。將苯乙烯聚合成為聚苯乙烯，它是具有許多用途之一種透明，迅速著色且容易製造之塑膠。聚合方法的效率以單體出發原料的純度為基準。因為製造苯乙烯和其他乙烯基芳烴化合物之各種方法將含有各種反應產物。包括苯，甲苯等，所以將混合物蒸餾而分開此等可厭之污染物。遺憾的是，蒸餾所需要之溫度，典型是 90 至 150 °C，導致聚合了乙烯基芳烴化合物。為了將乙烯基芳烴單體之聚合減至最少或防止其聚合，通常添加一種聚合抑制劑至蒸餾混合物中。

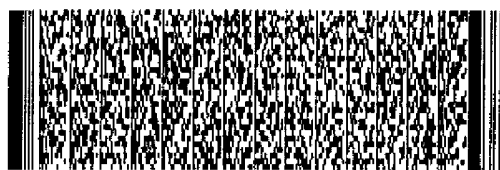
該技藝揭示宣稱能抑制聚合之各種化合物。美國專利案 4,050,993 號中揭示使用 N,N'-亞硝基-甲基苯胺作為聚合抑制劑。美國專利案 3,988,212 號中揭示使用 N-亞硝基二苯胺連同二硝基-鄰-甲酚。美國專利案 4,013,580 號中揭示使用 N-亞硝基苯胺衍生物。美國專利案 4,341,600 號中揭示使用二硝基-對-甲酚與 N-亞硝基-二苯胺的混合物。美國專利案 4,654,451 號中揭示：烷基取代之對-亞硝基酚連同對-亞硝基酚。美國專利案 5,034,156 號中揭示：N-亞硝



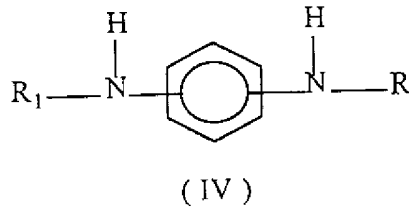
五、發明說明 (2)

基苯基-羥胺加氫醌單甲醚。美國專利案5,396,004號中揭示：一種苯二胺化合物加羥烷基羥胺化合物。美國專利案5,254,760號中揭示：1-氧化-2,2,6,6-四甲基哌啶加一種芳族硝基化合物。美國專利案4,929,778號中揭示：一種苯二胺化合物加一種受阻酚化合物。美國專利案5,312,952號中揭示：使用 C_9-C_{20} 烷基酚與硫酸和硝酸及視情況選用之芳基或烷基取代之苯二胺的反應產物。W09503263號中揭示：3,5-二-第三-丁基-4-羥基-N,N-二甲基苄胺。歐洲專利案EP-A-697386號中揭示：4-乙醯胺基-2,2,6,6-四甲基哌啶N-煙氧基連同4-亞硝基酚。日本專利案A-0701910號中揭示：亞磷酸鹽化合物，亞硝基胺化合物或酚化合物，日本專利案A-05310815號中揭示：N-亞硝基苯基羥胺的銨鹽。日本專利案A-03149205號中揭示：亞硝基酚加二環正基，硝酸銨。日本專利案A-1226858號中揭示：使用經取代之亞硝基苯。美國專利案4,967,027號中揭示：對-亞硝基酚加對-第三-丁基苯鄰二酚。日本專利案A-59029624號中揭示：使用N-亞硝基化合物，例如，N-亞硝基-二苯胺和一種苯鄰二酚例如，對-第三-丁基苯鄰二酚。

與此等化合物成對比，現已發現：一系列之化合物，其於抑制通常，乙烯基芳烴化合物(特別是苯乙烯)之聚合時特別有效。此等化合物是：具有下列結構式之未經取代或經二烷基取代之苯二胺的N-亞硝基衍生物：



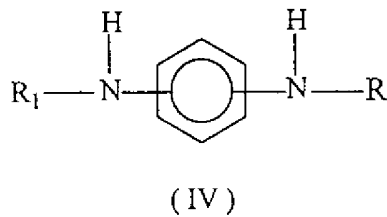
五、發明說明 (3)



單亞硝基及二亞硝基衍生物兩者作為抑制器均有效。此等化合物可單獨或連合苯二胺而使用。

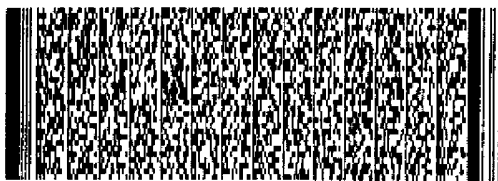
概述

本發明係關於抑制乙烯基芳烴化合物在其蒸餾期間之聚合的方法。該方法的一個具體實施例包括添加有效數量的具有下式之亞硝酸與一種胺的反應產物至該乙烯基芳烴化合物中：

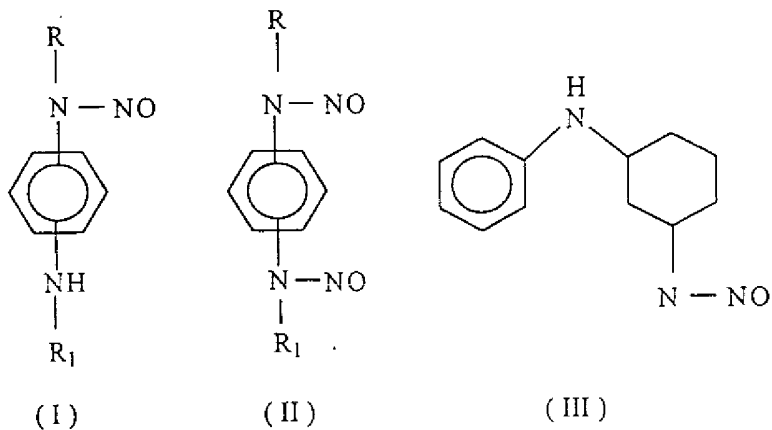


其中R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

另外之具體實施例是於蒸餾乙烯基芳烴化合物期間，抑制乙烯基芳烴化合物的聚合之方法，此方法包含：添加有效數量的選自包括下列及其混合物之一種亞硝基化合物至該乙烯基芳烴化合物中：

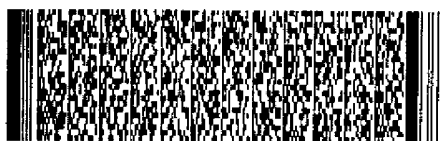
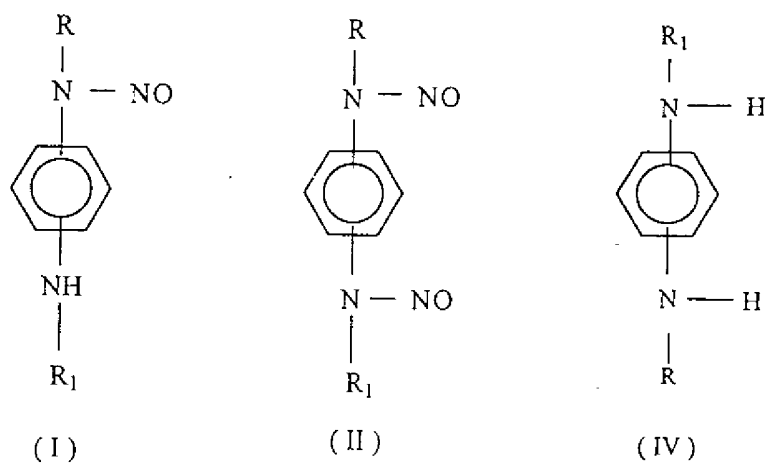


五、發明說明 (4)



其中R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

尚有另外之具體實施例是於蒸餾乙烯基芳烴化合物期間，抑制乙烯基芳烴化合物的聚合之方法，此方法包含：添加有效數量的具有結構式I，II和IV之抑制劑化合物的混合物至該乙烯基芳烴化合物中：



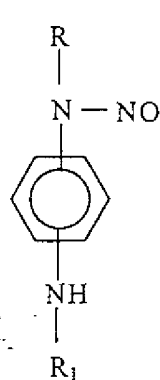
五、發明說明 (5)

其中R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

詳細敘述

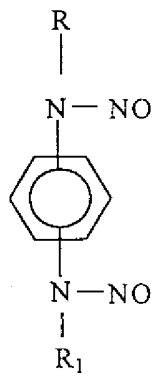
本發明係關於抑制乙烯基芳烴化合物在其蒸餾期間之聚合的方法。本發明方法可應用至其上之乙烯基芳烴化合物包括苯乙烯， α -甲基苯乙烯，二乙烯基苯，乙烯基甲苯，乙烯基萘和聚乙烯基苯。

該方法通常包括在其蒸餾期間，添加一種抑制劑化合物至乙烯基芳烴化合物。可使用於本發明方法中之抑制劑化合物包括選自包括結構式I，II，III及其混合物之亞硝基化合物。



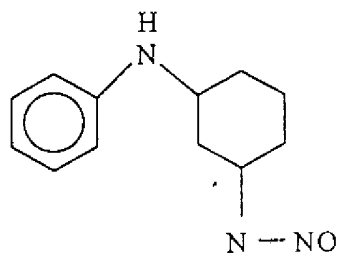
(I)

N-亞硝基-二烷基
苯二胺



(II)

NN'-二亞硝基-
二烷基苯二胺



(III)

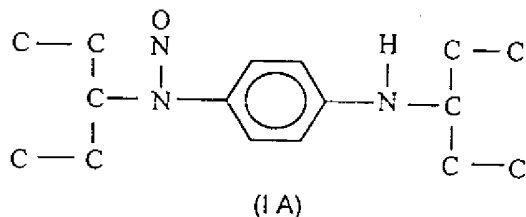
N-苯基,N'-亞硝基-
1,4-二胺基環己烷

R和R₁基團每一者可能是氫或具有1至18個碳原子之烷

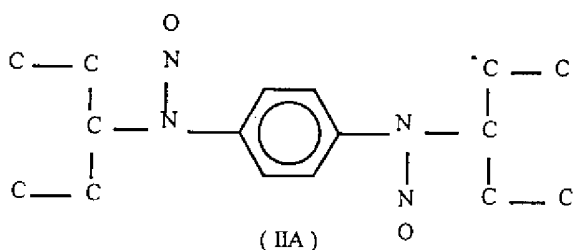


五、發明說明 (6)

基。可使用之烷基的舉例說明是甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，辛基，癸基，第二-丁基，異丙基和異戊基。經包括在上述結構式I與II中者是鄰，間和對異構物，經包括在結構式I與II內之較佳化合物是具有結構式IA和IIA之下列化合物：

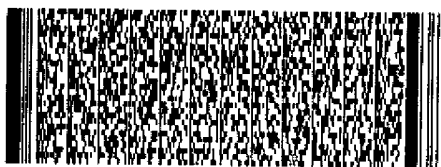
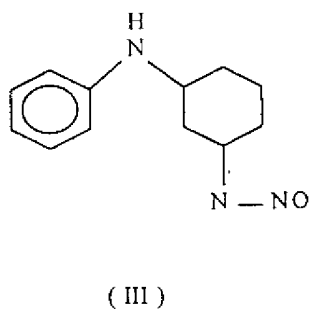


N-亞硝基-N,N'-二-3-戊基-對苯二胺



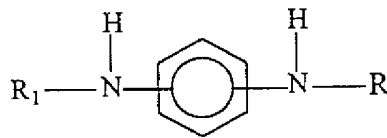
N,N'-二亞硝基-N,N'-二-3-戊基對苯二胺

可用作為聚合抑制劑之另外亞硝基化合物是具有下列結構式III之N-苯基，N'-亞硝基-1,4-二胺基環己烷

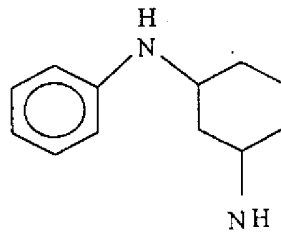


五、發明說明 (7)

此等亞硝基化合物係由亞硝酸與一種胺起反應予以製備。為了獲得此等化合物所使用之胺具有下列結構式(IV)與(V)：

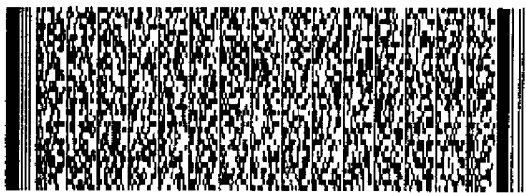


(IV)



(V)

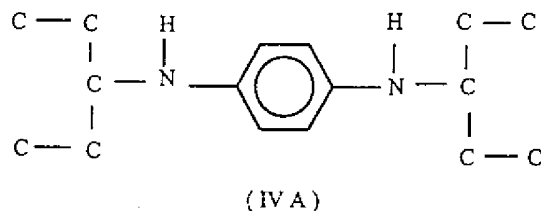
亞硝酸與胺的反應在該項技藝中係眾所周知而為了完全，包括如下。通常，胺係在 -10°C 至 10°C 溫度下與亞硝酸起反應，可添加亞硝酸或可將它經由添加亞硝酸鈉和氫氯酸而就地產生。另外，在二胺的實例中，所添加之亞硝酸的數量可測定：是否獲得單亞硝基或二亞硝基化合物。然而，即使添加1:1化學計算數量的亞硝酸：胺，可仍獲得單亞硝基與二亞硝基化合物之混合物。因此之故，反應產物的正確性質可能不知。反應產物可含有單和二亞硝基化合物兩者連同未起反應之胺。事實上，未起反應之胺可



五、發明說明 (8)

充作亞硝基化合物之溶劑。

在一較佳具體實施例中，胺是經由下列結構式(IVA)所代表之N,N'-二-3-戊基-對-苯二胺：

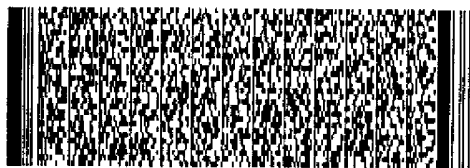


該反應產物可含有化合物IA，IIA與IVA。

因此，本發明的一個具體實施例是使用上述之反應產物作為聚合抑制劑。另種方式，可離析出純組份，個別使用或相互聯合而使用。分開之組份可經由該項技藝中眾所周知之方法而離析例如分級結晶，液相色譜和柱色譜法。

為了充分防止乙烯基芳烴化合物之聚合，必須使用有效數量的亞硝基化合物或其混合物。關於具有結構式I與III之亞硝基化合物，有效數量自1變更至1000 wt. ppm。如果亞硝基化合物具有結構式(II)，則有效數量自1變更至1000 ppm。當使用化合物(I)，(II)與(IV)之混合物時，混合物中每種組份的數量變更如下：化合物I自18變更至96 wt%；化合物II自2變更至50 wt%。而化合物IV則自2變更至80wt%。添加至乙烯基芳烴化合物之混合物的數量自1變更至1000 wt. ppm。

胺與亞硝酸的反應產物可照原樣使用不須更進一步純化。因此，當胺經由結構式IV代表時，該反應產物可含有



五、發明說明 (9)

化合物I, II, IV加其他化合物而經添加至乙烯基芳烴化合物中之反應產物的數量則自1變更至1000 wt. ppm。

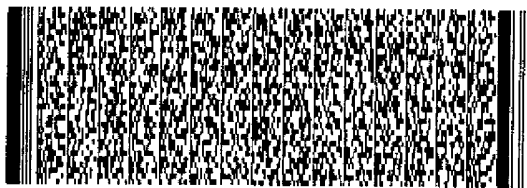
添加有效數量的抑制劑至含有乙烯基芳烴化合物之混合物中，將該混合物在65至150°C溫度下，在標準蒸餾柱中蒸餾。蒸餾溫度可經由控制柱中之壓力自1至53 kPa予以控制。另外，可將抑制劑以任何便利方式添加至乙烯基芳烴化合物。通常，抑制劑係以液體形式經由周期性或連續添加所需要數量至入口蒸餾進料中予以添加。關於此點，如果抑制劑是固體，則將它溶入一種適當溶劑中。可使用之溶劑的舉例說明是甲苯，苯，乙苯，二甲苯等。較佳之溶劑是乙苯或出發之胺，其容許與經純化之乙烯基芳烴化合物容易分離。

實例1

將2.1克的自UOP所獲得之N, N' - 二-3-戊基-對-苯二胺(經鑑定為UOP No. 5[®])置入一圓底燒瓶中。將50毫升的由等份的水和濃氫氯酸所組成之氫氯酸溶液加至已冷卻至0°C之此燒瓶中。其次，於廿分鐘期間，添加12毫升的水中之0.51克，亞硝酸鈉溶液。現在將任何過量之酸用氫氧化鈉的冷卻溶液中和。將所產生之混合物倒入一只分液漏斗中，添加100毫升之乙醚至其中。收集有機相，予以乾燥及使用一只旋轉蒸發器移去乙醚。經離析之產物是深色之液體，將它鑑定為樣品A。

實例2

使用下列試驗程序，測定樣品A抑制聚合苯乙烯的能



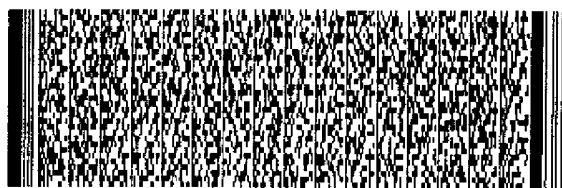
五、發明說明 (10)

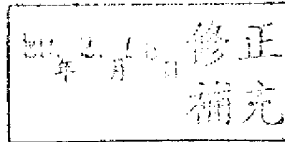
力。將五個玻璃安瓶填充以5克之苯乙烯和250 wt. ppm之樣品A。將此只安瓶置入經加熱至120°C之油浴中。分析第五只安瓶而產生起始數量的聚合。以1小時增量取出一只安瓶並將內含物過濾而測定所形成之聚苯乙烯數量。此等結果列出如下。除去每次改變樣品A之數量為175, 125和75 wt. ppm外, 重複該實驗而產生各種結果。二硝基-丁基-酚(DNBP)和二硝基酚(DNP)亦以相同方式予以試驗而產生下列比較性實例, 其結果亦示出如下。

各種抑制劑的聚合抑制劑活性

樣品 I.D.	聚合%				
	起始	1 小時	2 小時	3 小時	4 小時
樣品 A(250 ppm)	0	0	0	0	0
樣品 A(175 ppm)	0	0	0.3	0.1	1.3
樣品 A(125 ppm)	0	0	0.5	0.1	6.3
樣品 A(75 ppm)	0	0.1	0	10.3	14.2
DNBP(500 ppm)	0	0.1	0.5	1.5	-
DNBP(300 ppm)	0	0	1	2	3.6
DNP(500 ppm)	0	0.2	0.5	0.8	-
DNP(300 ppm)	0	0.5	0.9	1.5	

該表中之資料顯示：本發明的抑制劑具有較先前技藝抑制劑優良之活性。本發明抑制劑具有與DNBP或DNP相同活性, 但是僅在三分之一濃度。





第 87115259 號專利申請案
中文補充說明書(89年2月)

實例 3

將 500 克 N,N'-二-丁基-1,4-二胺基苯及 700 克己醇置入 3 升之圓底燒瓶中，將 460 克濃鹽酸(36 重量%水溶液)於 1 小時內滴入此維持於 20 °C 與 40 °C 間之燒瓶中，於此添加後，攪拌該混合物歷 10 分鐘且接著於 1 小時內加入 325 克亞硝酸鈉並仍維持於 20 °C 與 40 °C 之間，於此添加後，加入 84 克碳酸氫鈉以中和該反應混合物至 pH 7，得一深褐色漿液。過濾該漿液，以水而後乙醇來清洗所得固態產物而得非純白至黃色之結晶固體，其為 N,N'-二-2-丁基-N,N'-二硝基-1,4-二胺基苯(Dinitroso)。

實例 4

使用實例 2 程序來測試實例 3 所得樣品，結果如下。

形成聚合物重量%

<u>時間(小時)</u>	<u>100 重 ppm Dinitroso</u>	<u>200 重量 ppm Dinitroso</u>
1	0	0
2	0.3	0
3	2.6	0.4
4	7.6	4.5

四、中文發明摘要 (發明之名稱：抑制乙烯基芳烴蒸餾期間之聚合作用的方法)

於蒸餾乙烯基芳烴化合物期間，乙烯基芳烴化合物之聚合經由添加一種亞硝基化合物例如，N-亞硝基-N,N'-二-3-戊基-對-苯二胺至經歷蒸餾之乙烯基芳烴化合物，例如苯乙烯中予以抑制。

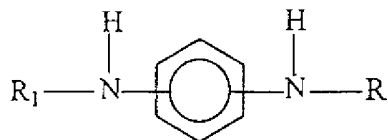
英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR INHIBITING POLYMERIZATION DURING DISTILLATION OF VINYL AROMATICS)

The polymerization of vinyl aromatic compounds during the distillation of the vinyl aromatic compounds is inhibited by adding to the vinyl aromatic compound, e.g., styrene, undergoing distillation a nitroso compound such as N-nitroso-N, N'-di-3-pentyl-p-phenylenediamine.



六、申請專利範圍

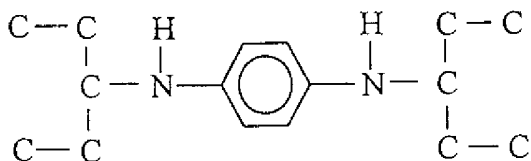
1. 一種於蒸餾乙烯基芳烴化合物期間，抑制乙烯基芳烴化合物之聚合的方法，此方法包括添加有效數量的具有下式之亞硝酸與一種胺的反應產物至該化合物中：



其中R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

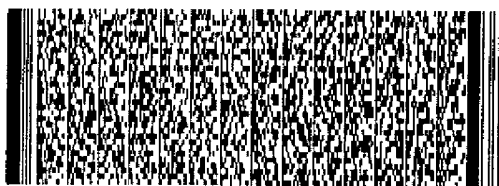
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中R和R₁每一者係選自包括氫，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，第二-丁基，異丙基和異戊基。

3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中胺是：

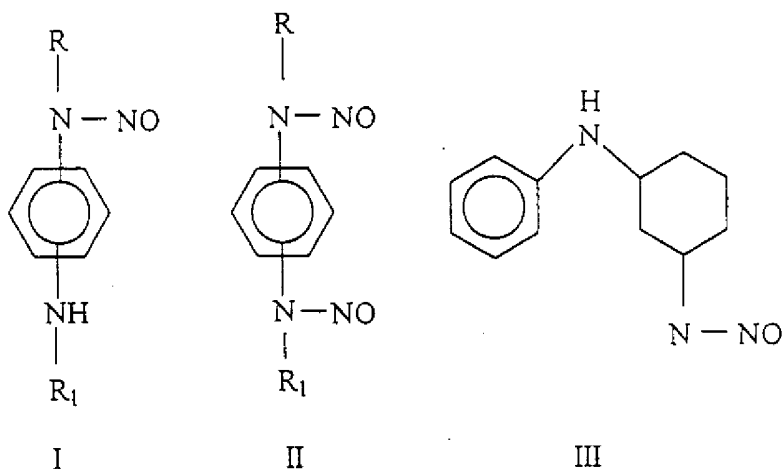


4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中，乙烯基芳烴化合物係選自包括苯乙烯，α-甲基苯乙烯，二乙烯基苯，乙烯基甲苯，乙烯基萘和聚乙烯基苯。

5. 一種於蒸餾乙烯基芳烴化合物期間，抑止乙烯基芳烴化合物之聚合的方法，此方法包含將有效數量的選自包括下列及其混合物之亞硝基化合物添加至該化合物中：



六、申請專利範圍

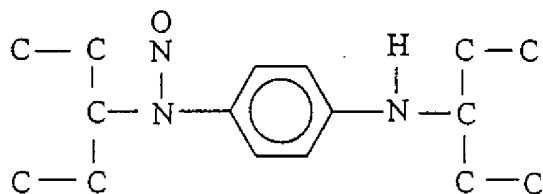


其中R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

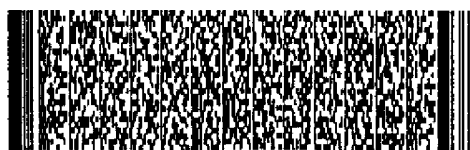
6. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中，該亞硝基化合物是化合物I與II之混合物。

7. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中R與R₁每一者係選自包括：氫，甲基，乙基，丙基，丁基，戊基，第二丁基，異丙基和異戊基。

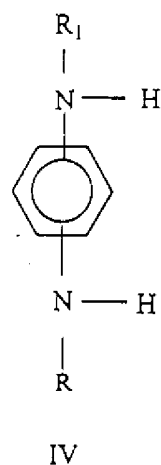
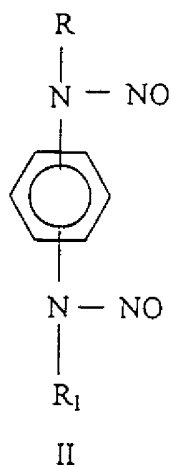
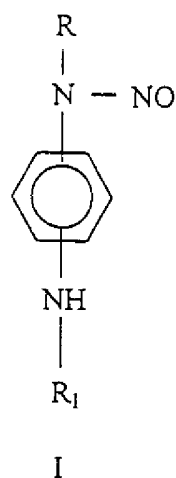
8. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中亞硝基化合物是：



9. 根據申請專利範圍第5項之方法，其中亞硝基化合物係以具有結構式I，I和IV之抑制劑化合物的混合物而添加：



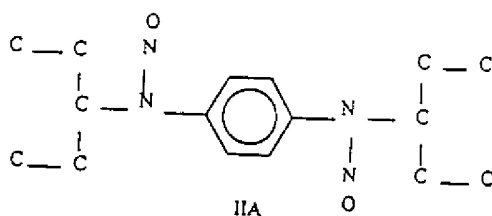
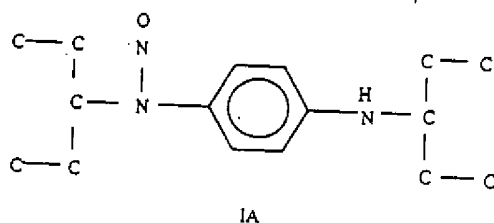
六、申請專利範圍



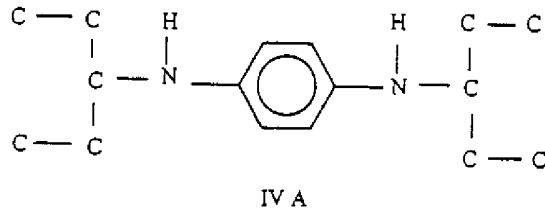
其中，R和R₁每一者是氫或具有自1至18個碳原子之烷基。

10. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中化合物I之數量自18變更至96 wt%，化合物II之數量自2變更至50 wt%而化合物IV之數量自2變更至80 wt%。

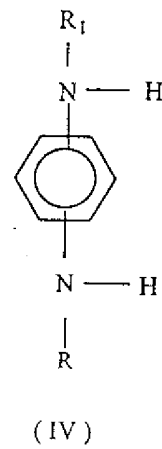
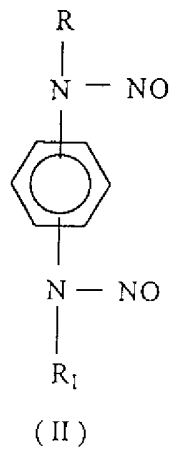
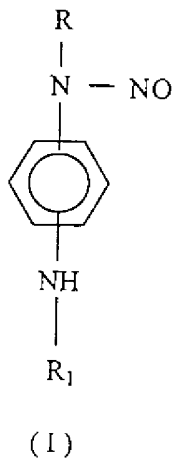
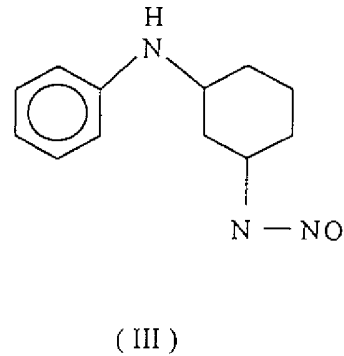
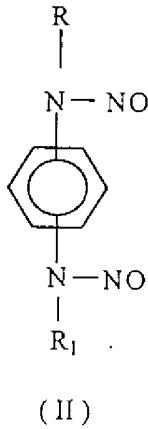
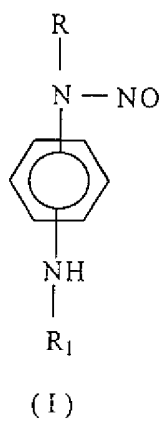
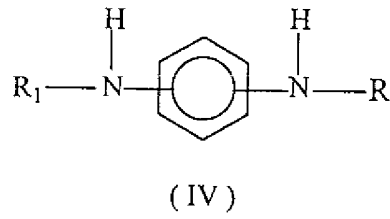
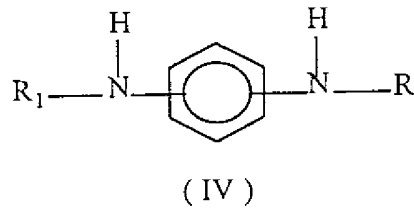
11. 根據申請專利範圍第9項之方法，其中化合物I，II和IV具有結構式IA，IIA和IVA：



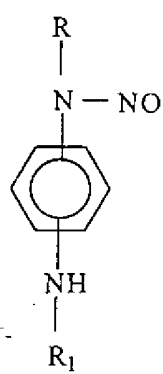
六、申請專利範圍



附頁

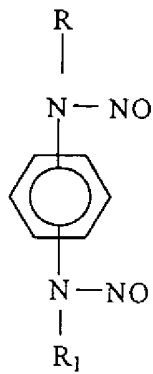


附頁



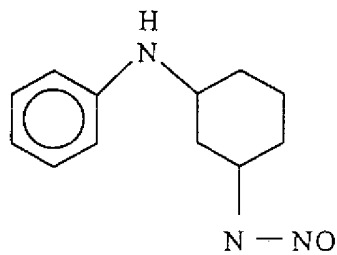
(I)

N-亞硝基-二烷基
苯二胺



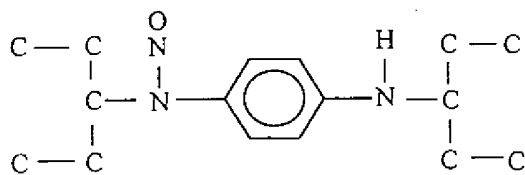
(II)

N,N'-二亞硝基-
二烷基苯二胺



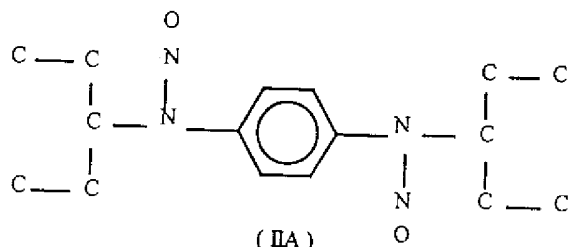
(III)

N-苯基,N'-亞硝基
-1,4-二胺基環己烷



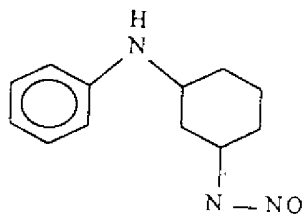
(IA)

N-亞硝基-N,N'-二-3-戊基-對苯二胺



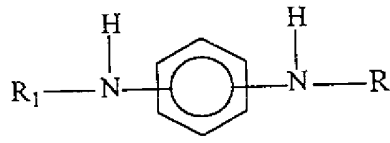
(IIA)

N,N'-二亞硝基-N,N'-二-3-戊基對苯二胺

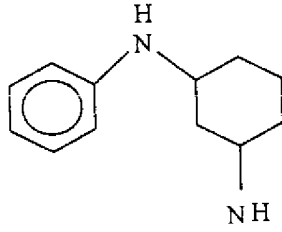


(III)

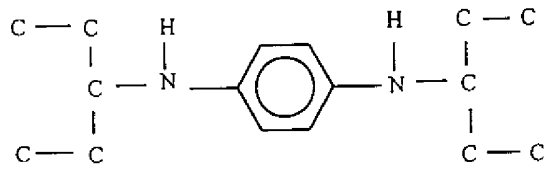
附頁



(IV)

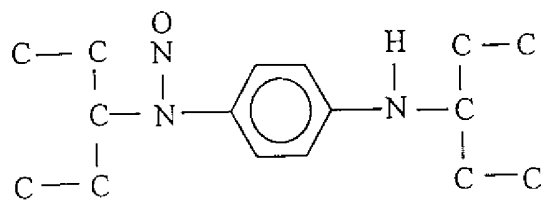
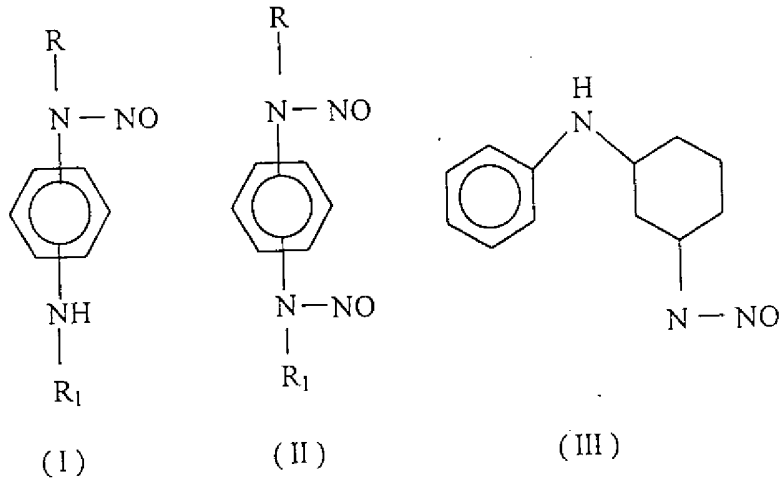
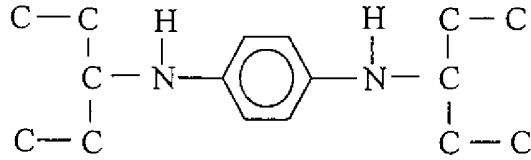
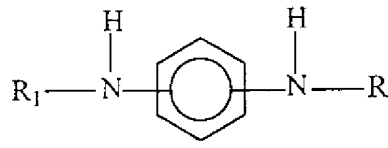


(V)

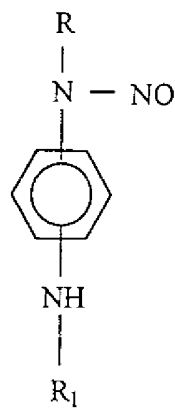


(IVA)

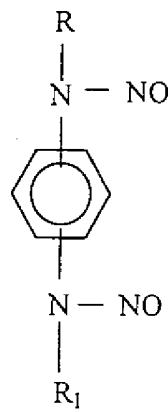
附頁



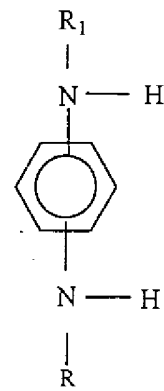
附頁



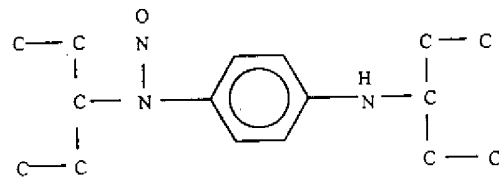
(I)



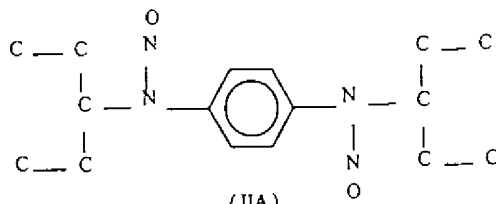
(II)



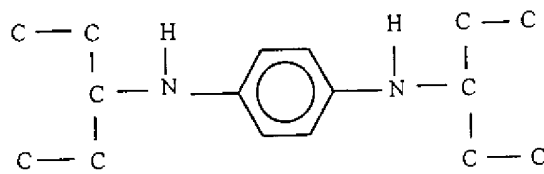
(IV)



(IA)



(IIA)



(IVA)

87.12.14 修正
補充

公告本

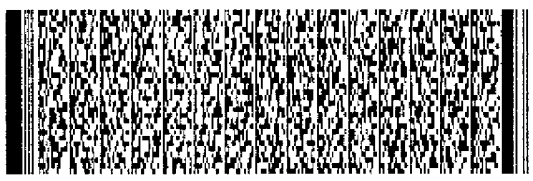
申請日期： 87. 9. 14 案號： 87115259
類別： 607C

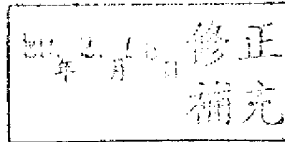
(以上各欄由本局填註)

438770

發明專利說明書

一、 發明名稱	中文	抑制乙烷基芳烴蒸餾期間之聚合作用的方法
	英文	PROCESS FOR INHIBITING POLYMERIZATION DURING DISTILLATION OF VINYL AROMATICS
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 羅伯特 爾 法蘭 2. 保羅 爾 庫利克
	姓名 (英文)	1. ROBERT R. FRAME 2. PAUL R. KUREK
	國籍	1. 美國 2. 美國
	住、居所	1. 美國伊利諾州葛蘭福爾市瓊尼伯路725號 2. 美國伊利諾州巴林頓市屈斯特田路533號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 美商環球油類產品有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. UOP LLC
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國伊利諾州得布蘭市東阿岡昆路25號
	代表人 姓名 (中文)	1. 湯瑪斯 柯 馬克布萊德
	代表人 姓名 (英文)	1. THOMAS K. McBRIDE





第 87115259 號專利申請案
中文補充說明書(89年2月)

實例 3

將 500 克 N,N'-二-丁基-1,4-二胺基苯及 700 克己醇置入 3 升之圓底燒瓶中，將 460 克濃鹽酸(36 重量%水溶液)於 1 小時內滴入此維持於 20 °C 與 40 °C 間之燒瓶中，於此添加後，攪拌該混合物歷 10 分鐘且接著於 1 小時內加入 325 克亞硝酸鈉並仍維持於 20 °C 與 40 °C 之間，於此添加後，加入 84 克碳酸氫鈉以中和該反應混合物至 pH 7，得一深褐色漿液。過濾該漿液，以水而後乙醇來清洗所得固態產物而得非純白至黃色之結晶固體，其為 N,N'-二-2-丁基- N,N'-二硝基-1,4-二胺基苯(Dinitroso)。

實例 4

使用實例 2 程序來測試實例 3 所得樣品，結果如下。

形成聚合物重量%

<u>時間(小時)</u>	<u>100 重 ppm Dinitroso</u>	<u>200 重量 ppm Dinitroso</u>
1	0	0
2	0.3	0
3	2.6	0.4
4	7.6	4.5