

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-537991
(P2010-537991A)

(43) 公表日 平成22年12月9日(2010.12.9)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C07C 51/50 (2006.01)	C07C 51/50	4 H 006
C07C 57/075 (2006.01)	C07C 57/075	
C07C 67/62 (2006.01)	C07C 67/62	
C07C 69/54 (2006.01)	C07C 69/54	Z

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2010-523007 (P2010-523007)	(71) 出願人	500307340 アーケマ・インコーポレイテッド アメリカ合衆国 19103 ペンシルベニア 州 フィラデルフィア、マーケット・ストリ ート 2000
(86) (22) 出願日	平成20年7月29日 (2008.7.29)	(74) 代理人	110000523 アクシス国際特許業務法人
(85) 翻訳文提出日	平成22年4月26日 (2010.4.26)	(72) 発明者	オラン・エス・フルチー アメリカ合衆国 25526 ウエストバージ ニア州ハリケーン、グリーンブライア・ アベニュー 13
(86) 國際出願番号	PCT/US2008/071474	(72) 発明者	クリストファー・ティー・リーブズ アメリカ合衆国 25526 ウエストバージ ニア州ハリケーン、スターリング・ドライ ブ 7
(87) 國際公開番号	W02009/032427		
(87) 國際公開日	平成21年3月12日 (2009.3.12)		
(31) 優先権主張番号	60/969,215		
(32) 優先日	平成19年8月31日 (2007.8.31)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アクリル酸及びアクリレートプロセスにおける重合及び汚れの抑制方法

(57) 【要約】

酸素の存在下でモノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エステル又は中和塩若しくは部分中和塩、例えば、アクリル酸又はそのエステル、の水溶液の重合を抑制する方法であって、該水溶液と、(i)少なくとも 50 ppm の N-オキシル化合物、例えば、4-ヒドロキシ TEMPO、及び(ii)マンガンイオンを含む抑制剤とを混合させる工程を含み、該 N-オキシル化合物及びマンガンイオンは、該モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、そのエステル又はその塩を基にして 50 : 1 から 100 : 1 未満の N-オキシル化合物対マンガンイオン重量比で存在する方法を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

酸素の存在下でのモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液のビニル重合を抑制する方法であって、該水溶液と、(i)少なくとも50 ppmのN-オキシル化合物及び(ii)マンガンイオンを含む抑制剤とを混合する工程を含み、該N-オキシル化合物及びマンガンイオンは、該モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エステル又は塩を基にして50:1から100:1未満のN-オキシル化合物対マンガンイオン重量比で存在する、前記方法。

【請求項 2】

前記モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩が(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルである、請求項1に記載の方法。 10

【請求項 3】

前記N-オキシル化合物が4-ヒドロキシTEMPOである、請求項2に記載の方法。

【請求項 4】

前記マンガンイオンが+2の原子価を有する、請求項3に記載の方法。

【請求項 5】

前記水溶液が急冷塔内に存在する、請求項4に記載の方法。

【請求項 6】

前記水溶液が蒸留塔内に存在し、該塔は、(i)リボイラー、基部、凝縮器及びフラッシャーの少なくとも一つを備え又はそれと併用され、かつ、(ii)ガスを含有し、しかも、空気を該リボイラー又は基部を介して該塔に供給する、請求項4に記載の方法。 20

【請求項 7】

前記塔内の酸素含有量が該塔内のガスの少なくとも0.1モルパーセントとなるように十分な空気を該塔に供給する、請求項6に記載の方法。

【請求項 8】

前記(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルがアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項4に記載の方法。

【請求項 9】

前記抑制剤が前記水溶液中に少なくとも100 ppmの量で存在する、請求項8に記載の方法。 30

【請求項 10】

前記N-オキシル化合物及びマンガンイオンが50:1~75:1未満のN-オキシル化合物対マンガンイオンの重量比で存在する、請求項9に記載の方法。

【請求項 11】

前記抑制剤がフェノチアジンをさらに含む、請求項10に記載の方法。

【請求項 12】

酸素の存在下でモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液を重合に対して安定化させるための抑制剤であって、N-オキシル化合物及びマンガンイオンを50:1~100:1未満の重量比で含む抑制剤。

【請求項 13】

前記モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩が(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルである、請求項12に記載の抑制剤。 40

【請求項 14】

前記N-オキシル化合物が4-ヒドロキシTEMPOである、請求項13に記載の抑制剤。

【請求項 15】

前記マンガンイオンが+2の原子価を有する、請求項14に記載の抑制剤。

【請求項 16】

前記(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルがアクリル酸又はメタクリル

10

20

30

40

50

酸である、請求項 1 5 に記載の抑制剤。

【請求項 1 7】

酸素の存在下で重合に対して安定化されたモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液であって、該水溶液は、(a)モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩と、(b)水と、(c)(i)少なくとも 50 ppm の N - オキシル化合物及び(ii)マンガンイオンを含む抑制剤とを含み、ここで、該 N - オキシル化合物及びマンガンイオンは、該モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エステル又は塩を基にして 50 : 1 から 100 : 1 未満の N - オキシル化合物対マンガンイオン重量比で存在する、前記水溶液。

【請求項 1 8】

前記モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩が(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルである、請求項 1 7 に記載の水溶液。

【請求項 1 9】

前記 N - オキシル化合物が 4 - ヒドロキシ TEMPO である、請求項 1 8 に記載の水溶液。

【請求項 2 0】

前記マンガンイオンが +2 の原子価を有する、請求項 1 9 に記載の水溶液。

【請求項 2 1】

前記(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルがアクリル酸又はメタクリル酸である、請求項 2 0 に記載の水溶液。

【請求項 2 2】

水が微量に存在する、請求項 2 1 に記載の水溶液。

【請求項 2 3】

酸素の存在下でのモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液のビニル重合を抑制するための方法において、該方法が該水溶液と N - オキシル化合物及びマンガンイオンを含む抑制剤とを混合させる工程を含み、該水溶液と、(i)少なくとも 50 ppm の N - オキシル化合物及び(ii)マンガンイオンを含む抑制剤とを混合する工程を含み、該 N - オキシル化合物及びマンガンイオンは、該モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エステル又は塩を基にして 50 : 1 から 100 : 1 未満の N - オキシル化合物対マンガンイオン重量比で存在することを特徴とする、前記方法。

【請求項 2 4】

マレイン酸をアクリル酸に脱カルボキシル化させる方法であって、マレイン酸を含む溶液と少なくとも 500 ppm の N - オキシル化合物とを少なくとも 120 の温度で接触させる工程を含む方法。

【請求項 2 5】

前記 N - オキシル化合物が 4 - ヒドロキシ TEMPO である、請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

マレイン酸の溶液と 4 - ヒドロキシ TEMPO とを Mn (II) 及び Cu (II) の少なくとも一つと共に接触させる、請求項 2 5 に記載の方法。

【請求項 2 7】

酸素の存在下でモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液を重合に対して安定化させるための抑制剤であって、(i) N - オキシル化合物と(メタ)アクリル酸、酢酸及びアクリル酸二量体のうちの少なくとも 1 種との反応生成物、及び(ii)マンガンイオンを、50 : 1 ~ 100 : 1 未満の反応生成物対マンガンイオン重量比で含む、前記抑制剤。

【請求項 2 8】

前記 N - オキシル化合物が 4 - ヒドロキシ TEMPO である、請求項 2 7 に記載の抑制

10

20

30

40

50

剤。

【請求項 2 9】

酸素の存在下でモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液のビニル重合を抑制する方法であって、次の工程：(a) (i) N-オキシル化合物と(メタ)アクリル酸、酢酸及びアクリル酸二量体のうちの少なくとも1種との反応生成物、及び(ii)マンガンイオンを50:1~100:1未満の反応生成物対マンガンイオン重量比で含む抑制剤を製造し、そして(b)該抑制剤が該水溶液の重量に基づいて少なくとも50 ppmの量で存在するように該抑制剤と該水溶液とを混合させることを含む、前記方法。

【発明の詳細な説明】

10

【技術分野】

【0 0 0 1】

関連出願の参照

本願は、2007年8月31日に出願された米国特許出願第60/969,215の利益を主張する。この出願を引用により本明細書に完全に含める。

【0 0 0 2】

20

発明の分野

本発明はアクリル酸及びアクリレートプロセスに関するものである。一態様では、本発明は、望ましくないアクリル酸重合及びアクリレート重合と、それによって生じるプロセス用装置の汚れとを抑制することに関すると同時に、別の態様では、本発明は、アクリル酸及びアクリレートプロセスにおいてN-オキシル化合物とマンガンイオンとを含む抑制剤を使用することに関する。さらに別の態様では、本発明は、高いN-オキシル化合物対マンガンイオン比を含む抑制剤に関する。

【背景技術】

【0 0 0 3】

発明の背景

プロピレン及び空気からアクリル酸を蒸気相製造する際には、ガス状の生成物流を、精製の前に冷凍液で急冷させる。この急冷によって、少なくとも25重量% (w t %) の液状アクリル酸と、多くとも75重量% の水と、少量の各種液状副生成物とからなる液体流れが生じる。この冷凍液の大部分は、典型的には、急冷塔の基部から得られ、そして該塔の頂部にポンプで送り込まれるアクリル酸を含む。液状アクリル酸は、ガス状アクリル酸よりも、望ましくないビニル重合の影響をかなり受けやすいので、通常は、このポンプ周辺のループ中の流れに重合抑制剤を添加する。

30

【0 0 0 4】

40

一般的に使用される抑制剤の一群は、ヒドロキノンを単独で、或いはマンガンや銅のイオンといった金属イオンと共に含む。これらの抑制剤は効果的ではあるものの、これらは、反応水が反応器に再循環される場合には、プロセス装置(典型的には蒸気発生器のような精製装置)の汚れも生じさせる可能性がある。例えば、ヒドロキノンはホルムアルデヒド(アクリル酸プロセスの副生成物)と反応して、装置の側壁及び弁に付着するノボラック型の重合体を形成する。その後、この重合体汚れにより、この装置の側壁にわたる熱交換と弁の操作とが妨害される。次に、これにより頻繁な洗浄及び装置の中断時間が必要となり得る。

【0 0 0 5】

50

このノボラック型重合体汚れは、ヒドロキノン抑制剤の代わりに、ホルムアルデヒドとは反応しない別の水溶性抑制剤を使用することによって解消できる。例えば、米国特許第5,504,243号には、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの重合を、N-オキシル化合物、例えば4-ヒドロキシTEMPO(4-HT)をマンガン塩、銅塩、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン及びニトロソ化合物のうちの2種以上と共に含む抑制剤を使用して抑制する方法が記載されている。この米国特許の対応欧洲特許、すなわち欧洲特許第0685447号には同様の抑制剤が記載されているが、ただし、これは、N-オ

キシリル化合物をマンガン塩、銅塩、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン及びニトロソ化合物のうちの2種以上と共に含む。しかしながら、この欧州特許では、4-HTとマンガン塩との組合により、この4-HT及びマンガンが1.33:1~1:1の重量比で存在した場合に、100で4時間の抑制しか得られなかった。さらに、非常に少量の抑制剤しか使用されなかつた（各成分について約10ppm(parts per million)）が、典型的には、商用の蒸留塔において、該塔のトレイにわたる良好な抑制剤分布のためには合計で少なくとも100ppmの抑制剤が必要である。さらに、マンガンイオン（金属）の量が比較的多いと、プロセス廃棄物流れ（抑制剤の最終的な保存所）が処分される焼却炉からの灰が生じるという望ましくない要因となる。また、この文献には、酸素が抑制剤パッケージの必須成分であるといいかなる教示もない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第5,504,243号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

発明の概要

一実施形態では、本発明は、典型的には空気として供給される酸素の存在下でモノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩、好ましくは（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステルの水溶液の重合を抑制する方法であつて、該水溶液と、（i）少なくとも50ppmのN-オキシリル化合物及び（ii）マンガンイオンを含む抑制剤とを混合する工程を含み、ここで、該N-オキシリル化合物及びマンガンイオンは、該モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、そのエステル又はその塩を基にして50:1から100:1未満のN-オキシリル化合物対マンガンイオン重量比で存在する、前記方法である。前記塔に供給される空気の量は、酸素が該塔内のガスの少なくとも0.1モルパーセント（mol%）を占めるような量である。

20

【0008】

別の実施形態では、本発明は、モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の水溶液を重合に対して安定化させるための抑制剤であつて、酸素の存在下でN-オキシリル化合物及びマンガンイオンを50:1から100:1未満の重量比で含むものである。

30

【0009】

別の実施形態では、本発明は、モノエチレン系不飽和カルボン酸、そのエステル又は中和塩若しくは部分中和塩の安定化水溶液であつて、（i）モノエチレン系不飽和カルボン酸、その無水物、エステル又は中和塩若しくは部分中和塩、（ii）水及び（iii）酸素の存在下でN-オキシリル化合物及びマンガンイオンを50:1から100:1未満の重量比で含む抑制剤を含むものである。

【0010】

さらに別の実施形態では、プロパンの酸化によるアクリル酸製造の副生成物であるマレイン酸の分子は、高温で、かつ、4-ヒドロキシTEMPOの存在下で（すなわち、これで触媒される）、アクリル酸1分子に分解される（又は脱カルボキシリ化される）。このマレイン酸の分解は、通常、アクリル酸装置列のリボイラーや二量体クラッカーにおいて典型的には少なくとも120の温度で生じ得る。

40

【発明を実施するための形態】

【0011】

好ましい実施形態の説明

本明細書における数値範囲には、下限値及び上限値からの値並びにこれらの値を含む値が一単位刻みで全て含まれるが、ただし、任意の下限値と任意の上限値とには少なくとも2単位の分離があるものとする。例として、例えば、分子量、粘度、メルトイインデックス

50

などの組成特性、物性その他の特性が 100 ~ 1,000 である場合には、100、101、102などの個々の値の全てと、100 ~ 144、155 ~ 170、197 ~ 200 などの部分的範囲とを明示的に列挙していることを意図するものである。1未満の値を含む範囲又は 1 よりも大きい分数（例えば、1.1、1.5 など）を含む範囲について、1 単位は、必要に応じて 0.0001、0.001、0.01 又は 0.1 であるとみなされる。10 未満の一桁数を含む範囲（例えば 1 ~ 5）について、1 単位は、典型的には 0.1 であるとみなされる。これらは、具体的に意図されるものの例にしかすぎず、また、列挙された下限値から上限値の間の数値の可能な全ての組合せが本明細書に明示的に記載されているものとみなされるべきである。特に、N-オキシル化合物対マンガンイオンの比率、溶液状（メタ）アクリル酸又は（メタ）アクリル酸エステルの量及び各種プロセスパラメーター、例えば、温度、圧力などについては、本明細書内に数値範囲を与えている。

【0012】

「重合体」とは、単量体（同一のタイプのものと異なるタイプのもとを問わない）を重合させることによって製造された高分子化合物を意味する。そのため、この重合体という一般的な用語には、通常 1 種類のみの単量体から製造される重合体をいうために使用される単独重合体という用語と、以下に定義する共重合体及びインターポリマーという用語が含まれる。

【0013】

「共重合体」、「インターポリマー」などの用語は、少なくとも 2 種の異なるタイプの単量体の重合によって製造された重合体を意味する。これらの一般的な用語には、共重合体の従来の定義、すなわち、2 種の異なるタイプの単量体から製造された重合体と、共重合体のさらに拡張した定義、すなわち、2 種以上の異なるタイプの単量体から製造された重合体、例えば、三元共重合体、四元共重合体などが含まれる。

【0014】

例えば、「アクリル酸」又は「アクリレート」といった総称で使用する接頭語「（メタ）」は、アクリル酸とメタクリル酸及びアクリレートとメタクリレート種の両方を含めるように基礎用語又は根本をなす用語を拡張するものである。つまり、用語「（メタ）アクリル酸」には、アクリル酸及びメタクリル酸が含まれ、用語「（メタ）アクリレート」には、アクリレート及びメタクリレート種が含まれる。

【0015】

「重合」などの用語は、比較的な単純な多数の分子を結合させて鎖状高分子、すなわち重合体を形成させる化学反応を意味する。この結合単位は単量体として知られている。

【0016】

「抑制剤」、「重合抑制剤」、「安定剤」、「重合安定剤」などの用語は、それらがなければ単量体が重合するであろう条件下でビニル単量体の重合を阻害し又は遅延させる物質を意味する。一方のアクリル酸又はアクリル酸エステル分子を他方の分子にマイケル付加することは、アクリル酸又はアクリル酸エステル分子の重合ではない。

【0017】

「溶液」などの用語は、1 種以上の物質（溶質）が 1 種以上の他の物質（溶媒）中に分子レベル又はイオンレベルで均一に分散した混合物を意味する。アクリル酸又はアクリル酸エステルの水溶液という文脈では、アクリル酸が溶質で、水が溶媒であり、また、水は、該溶液の重量に基づいて 75 重量 % まで及びそれを超える量で存在することができる。本明細書で使用するときに、溶液には、水が微量にしか存在しない、例えば、該溶液の重量に基づいて 0.01 重量 % 未満でしか存在しない水性組成物も含まれる。

【0018】

本発明は（メタ）アクリル酸及びそのエステルに関して記載されているが、他のモノエチレン系不飽和カルボン酸及びそれらの無水物、エステル並びに中和塩及び部分中和塩にも適用可能である。本発明により重合に対して安定化する、-モノ不飽和カルボン酸及びそのエステルの例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、エタクリル酸、-クロルアクリル酸、-シアノアクリル酸、-メ

10

20

30

40

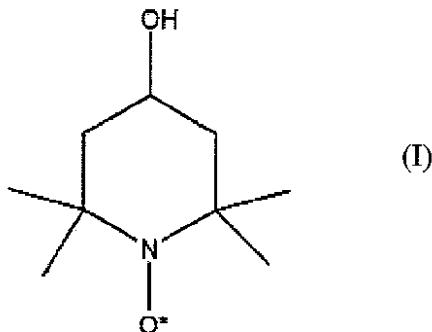
50

チルアクリル酸(クロトン酸)、 α -フェニルアクリル酸、 α -アクリロイルオキシプロピオン酸、アンゲリカ酸、桂皮酸、 p -クロル桂皮酸、シトラコン酸、メサコン酸、グルタコン酸、フマル酸、無水マレイン酸、イタコン酸無水物、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸の半エステル又は半アミド、クロトン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド並びに1~18個の炭素のアルキル基を含有するそれらのN及びN,Nジアルキル誘導体、1~18個の炭素のアルキル基を含有するアクリル酸アルキル及びメタクリル酸アルキル(例えば、アクリル酸及びメタクリル酸のメチル、エチル、プロピルエステル)などが挙げられる。

【0019】

本発明を実施する際に使用されるフリーラジカル重合抑制剤の一群は、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを主成分とする。これは、ニトロキシル2、又はNR1、又は4-オキシピペリドール、又はタノール、又はtempol、又はtmpn、又はおそらく最も一般的である4-ヒドロキシTEMPO、又はh-TEMPO、又はさらに単純に4-HTとしても知られている。また、これらのTEMPO化合物は、N-オキシル、又はさらに簡単にオキシル化合物、又は安定剤、又はHART(ヒンダードアミンラジカルトラップ)、又はHALS(ヒンダードアミン光安定剤)としても知られている。TEMPOファミリーの構成員は、環の4位に位置する様々な基によって相違する。最も知られているのは、本発明で使用するのに好ましいN-オキシル化合物である4-ヒドロキシTEMPO(4-HT)であり、この化合物において、ヒドロキシル基は環の4位に位置している(式(I)参照)。

【化1】



10

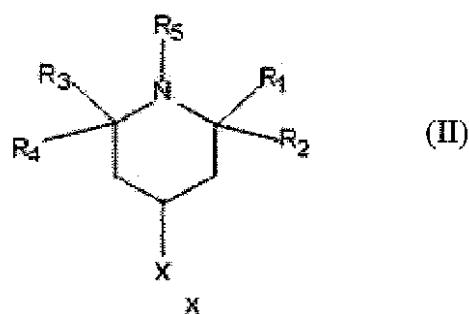
20

30

【0020】

誘導体、特にエーテル、エステル及びウレタン誘導体を製造できるTEMPO化合物は、次式(II)のものである:

【化2】

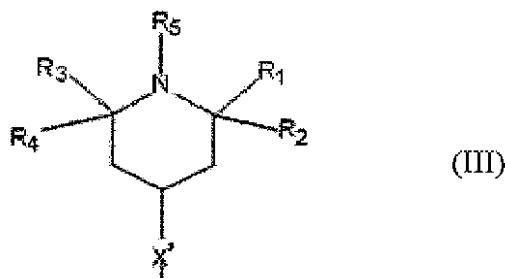


40

【0021】

本発明を実施する際に重合抑制剤の成分として使用できるTEMPO化合物のエーテル、エステル及びウレタン誘導体は(II)の化学構造式を有する。

【化3】



10

上記式において、

式IIのXは、別の化合物、例えば、アルコール、カルボン酸、硫酸アルキル、イソシアネートなどと反応して式IIIのエーテル、エステル又はウレタン基（又は対応する硫黄、リン又はアミン誘導体）を形成することができる任意の基であり、好ましくは、Xはヒドロキシル、アミン、メルカブタン、ホスフィノ（H₂P - ）、ホスフィニル（H₂P（O）- ）又はシリル（H₃Si - ）基、より好ましくはXはヒドロキシルであり；

式IIIのX'は、少なくとも二価原子、好ましくは酸素、硫黄、窒素、燐又は珪素の原子、より好ましくは酸素又は硫黄原子、最も好ましくは酸素原子であり；

また、式IIとIIIの両方について、

R₁～R₄はそれぞれ独立してC_{1～12}ヒドロカルビル基であり、或いは、R₁～R₄基のいずれかは、他のR₁～R₄基の1個以上と一緒にになって、好ましくは少なくとも5個の炭素原子を有する1個以上のヒドロカルビル環を形成することができ；

R₅はオキシル（OX）基であり；

R₆は、水素又はC_{1～12}ヒドロカルビル若しくはカルボキシル基、或いは次式のウレタン基：

【化4】



30

であるが、ただし、R₁～R₄基がメチルの場合には、R₆は水素ではなく；R₇は、C_{2～30}ヒドロカルビル基である。

【0022】

ここで使用するときに、「エーテル、エステル及びウレタン誘導体」とは、式IIIの化合物であって、X'が二価の酸素基であるものである。R₁～R₇のヒドロカルビル基としては、アルキル、アリール、アラルキル、シクロアルキル、アルケニルなどが挙げられるが、これらに限定されない。好ましくは、R₁～R₄はそれぞれ独立してC_{1～4}アルキル基であり、より好ましくは、R₁～R₄はそれぞれ独立してメチル基である。好ましくはR₆はC_{1～12}アルキル、C_{1～12}アルキルカルボキシル若しくはアリールカルボキシル基又はウレタン基であり、より好ましくはC_{1～8}アルキル基又は安息香酸基又はウレタン基である。好ましくはR₇はC_{5～30}アルキル基であり、より好ましくはC_{5～20}アルキル基である。4-ヒドロキシTEMPOの代表的なエーテル及びウレタン誘導体としては、メチルエーテルTEMPO、ブチルエーテルTEMPO、ヘキシリエーテルTEMPO、アリルエーテルTEMPO及びステアリルウレタンTEMPOが挙げられる。

【0023】

本発明を実施するときに、4-HT及びMn(II)は、アクリル酸を含有する流れに添加される。蒸留装置の条件下では、4-HTはアクリル酸と反応して、アクリル酸4-H

40

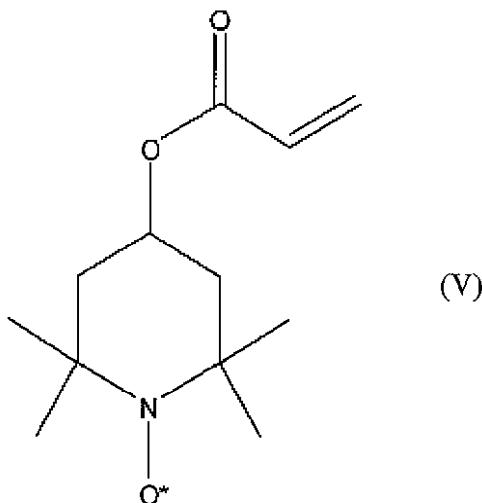
50

Tエステル（以下のV、すなわち、4-HTのアルコール官能基とアクリル酸のカルボン酸官能基とから形成されるエステル）又はマイケル付加物 - (4-オキシTEMPO) プロピオン酸（以下のVI、すなわち、4-HTのアルコール官能基がアクリル酸の二重結合にわたって付加したときに形成されるマイケル付加物）を形成する。これらは、形成される2種の主要な生成物であり、それぞれの場合には、該誘導体には、さらに活性なニトロキシル基が存在するであろう。これは、該誘導体がさらに強力な抑制剤であることを意味する。

【0024】

さらに、4-HTはより少ない程度に（混合物中に存在するこれらの種の濃度が低いため）酢酸と反応して酢酸4-HTエステル（以下VII）を形成し、また、アクリル酸二量体と反応して対応するエステル（以下VIII）とマイケル付加物（以下IX）とを形成することができる。つまり、全ての実用的な目的において、アクリル酸蒸留における真の抑制剤系は、Mn(II)イオンと併用されるこれらの4-HT誘導体である。蒸留流れのガスクロマトグラフィー（GC）及び高圧液体クロマトグラフィー（HPLC）分析では4-HTの存在が確認されないであろうが、これらの誘導体及び他の潜在的な誘導体は検出され得る。これは、抑制剤パッケージ（すなわち、活性ニトロキシル誘導体とマンガンイオンとの併用）が4-HT及びマンガンイオンをこのプロセスに直接的に加えることによってその場で形成できること、或いはこれをアクリル酸との外部反応によって実施し、次いでマンガンイオンと共にプロセスに加えることができることを意味する。

【化5】



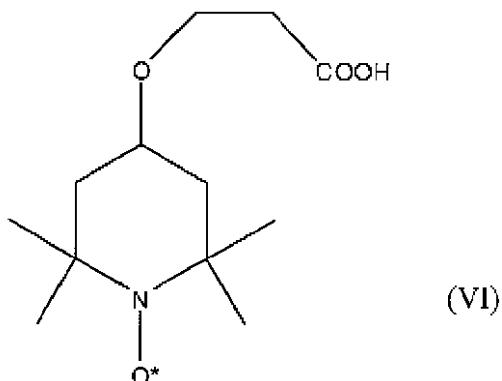
(V)

10

20

30

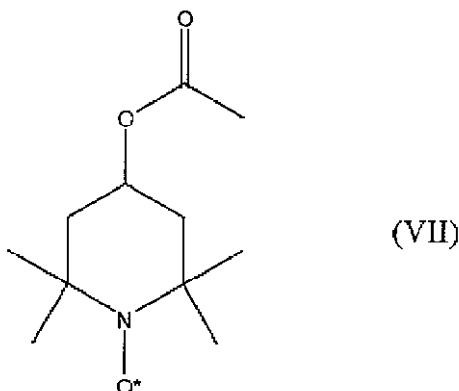
【化6】



(VI)

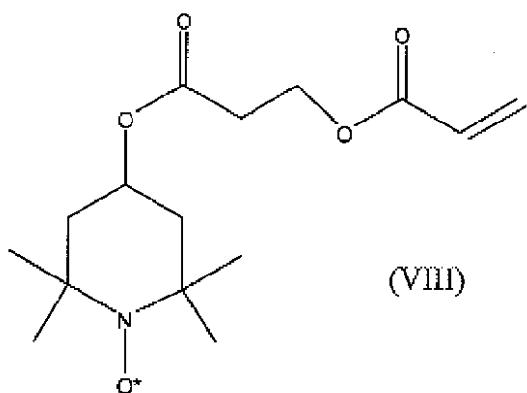
40

【化7】



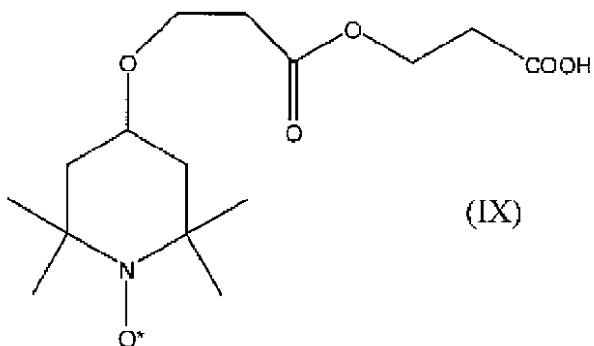
10

【化8】



20

【化9】



30

【0025】

本発明の実施に使用されるマンガンイオンは、好ましくは + 2 の原子価のものであり、また、これは、典型的には、例えば、ジアルキルジチオカルバミン酸マンガン（該アルキル基は、メチル、エチル、プロピル及びブチルから選択され、かつ、互いに同一でも異なっていてもよい）、ジフェニルジチオカルバミン酸マンガン、蟻酸マンガン、酢酸マンガン、オクタン酸マンガン、ナフテン酸マンガン、エチレンジアミン四酢酸マンガンなどのマンガン塩から誘導される。これらのもののうち 1 種類以上を使用することができる。

40

【0026】

N - オキシリル化合物対マンガンイオンの重量比は、（メタ）アクリル酸又は同エステル及び水の水溶液に基づいて 50 : 1 ~ 100 : 1 未満、好ましくは ~ 75 : 1 未満、より好ましくは ~ 60 : 1 未満である。これらの比及び少なくとも 50 ppm の 4 - HT という最小値で、格別な安定化効果が（メタ）アクリル酸の水溶液に付与される。すなわち、

50

(メタ)アクリル酸の大部分(例えば、>50%)がビニル重合前にマイケル付加により二量体化し得る。液状アクリル酸を高温(例えば、113~72時間)で保持する場合には、アクリル酸のほとんどが二量体に転化され、非常にわずかな(例えば、<10%)遊離アクリル酸が残る。N-オキシル化合物でもマンガンイオンでも、単独ではこの結果が得られず、より多くのマンガンイオン、例えば、従来技術に教示されている1:1のN-オキシル化合物対マンガンイオン比を使用すると、最終的には焼却処分される廃棄物流れの金属含有量が増す。この焼却によって、環境的にコストのかかる、また通常でもコストのかかる方法で廃棄するのを必要とする金属含有量を有する灰が生じる。

【0027】

抑制剤の成分、すなわち、N-オキシル化合物及びマンガンイオン先駆物質(例えば、塩)は、予め混合でき、或いは(メタ)アクリル酸又は同エステルの水溶液にそれぞれ添加できる。抑制剤(N-オキシル化合物+マンガンイオン先駆物質)を使用される水に添加して(メタ)アクリル酸又は同エステルの水溶液を作製し、又は溶液自体に少なくとも50、好ましくは少なくとも100、より好ましくは少なくとも200ppmの量で添加する。(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルの気相製造方法においては、抑制剤は、通常、この方法の急冷段階で添加される。抑制剤が予め混合される場合には、このものは、典型的には、ガス状(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルを急冷する塔の頂部にこれらの液体が入る前又は入ると同時に、この冷却プロセスに添加される。これらの処理液の温度は、典型的には15~30である。抑制剤の成分を互いに独立に該プロセスに添加する場合には、これらのものは、典型的には、急冷塔に液体が入る前に急冷液に添加され、そして、これらの成分の追加量を該急冷塔の異なる部分に添加して精製プロセス全体にわたって成分の相乗的相互作用を確保することができる。

【0028】

抑制剤溶液は、酢酸マンガンの固体物又は溶液を市販の10%4-ヒドロキシTEMPO水溶液に添加することによって容易に調製できる。好ましい実施形態では、続いて、この溶液は、吸収装置(急冷)塔のポンプ周辺ループに直接供給され、又は還流を通じて、すなわち頂部トレイに戻される頭上凝縮蒸気の部分を通じて供給される。また、この抑制剤溶液は、塔の凝縮器(例えば、急冷凝縮器)及び/又は単純なフラッシャー、すなわち一段階蒸留装置にも添加できる。

【0029】

本発明の一実施形態では、N-オキシル化合物及びマンガンイオンの抑制剤を、有機媒体に可溶の抑制剤と併用する。N-オキシル化合物、特に4-ヒドロキシTEMPOと、マンガン塩との両方はかなり水溶性であるので、それら自体は、抽出塔及び/又は蒸留塔内の有機相には、ほんの部分的に分割されるに過ぎない。これは、含まれる任意の(メタ)アクリル酸又は同エステルのビニル重合に対する部分的な安定化を有機相に与えるにすぎない。有機相におけるビニル重合から保護するために、抑制剤は、この機能を付与する1種以上の追加成分、例えば、フェノチアジンを含むことができる。この追加成分又はこの成分のブレンドは、存在するとすれば、通常50、好ましくは100、より好ましくは200ppmの量で存在する。

【0030】

4-ヒドロキシTEMPOは、それ自体が抑制剤として化学量論的に消費されるところ、抑制剤として機能するためには酸素が存在する必要はない。Mn(II)及び酸素が存在すると、所定のラジカルを捕捉した4-ヒドロキシTEMPOの再生が可能になり、それによって該物質が触媒性の抑制剤になる。酸素は、リボイラー又は塔の基部のいずれかに空気を注入することによってこれらの塔に供給される。Mn(II)は2つの役割を果たす。1つの役割は、所定のラジカルを捕捉した4-ヒドロキシTEMPOの再生用の酸化触媒として機能することである。別の目的は、Mn(III)にまで酸化されたときに、炭素陽イオンを形成する炭素中心ラジカル及びMn(II)からの1個の電子移動により抑制剤として機能し、それによって重合を禁止することができる。

【0031】

10

20

30

40

50

適切なレベル及び比で 4 - HT と Mn (II) とを併用することで、113 でアクリル酸の格別な安定化を与えることができる。この相乗抑制剤ミックスの、アクリル酸蒸留のために好ましい抑制剤比は、100 / 1 (4 - HT / Mn (II)) であり、より好ましい比は 50 / 1 である。蒸留塔において、各トレイ上の抑制剤濃度は、少なくとも 50 ppm の 4 - HT / 1 ppm の Mn (II) であり、より好ましいレベルは、少なくとも 100 ppm の 4 - HT / 2 ppm の Mn (II) であり、さらに好ましい濃度は少なくとも 200 ppm の 4 - HT / 4 ppm の Mn (II) である。それよりも低いレベルでは、トレイ上の抑制剤分布が懸念され、汚れに至る可能性がある。商業規模の装置では分布が不十分なためである。抑制剤ミックス中における Mn (II) の比がこれよりも高いと、抑制は得られるものの、処分の問題が生じる。換言すると、1 / 1 の比 [4 - HT / Mn (II)] 及び 50 ppm の 4 - HT 最小量では、処理高沸点留分の処分のために使用される焼却炉内で発生する灰の量が環境問題をもたらすであろう。これは、50 / 1 比では問題とはならない。

10

20

30

40

50

【0032】

アクリル酸精製における 4 - HT の驚くべき利点の一つは、仕上カラムの基部及び/又はリボイラー、さらに効果的には二量体クラッカーにおいてマレイン酸の分解を触媒することができるその能力である。4 - HT は、脱カルボキシル化により分解させるための触媒として作用し、アクリル酸を生じさせることである。二量体クラッカーの高温（典型的には 150 を超える）は、この反応にとって好ましいが、この反応は 120 程度に低い温度でも同様に進行する。4 - HT のこの特徴は、他の非 TEMPO アクリル酸抑制剤、例えば、PTZ 又は HQ では観察されない。これは、4 - HT が精製装置内での汚れを防ぐことだけでなく、該精製装置内において反応器の副生成物を生成物に転化させ、それによって収量を最大化させることを意味する。仕上カラムのリボイラー又は二量体クラッカーにおける典型的な 4 - HT 濃度は、少なくとも 500、好ましくは少なくとも 1,000、より好ましくは少なくとも 2,000 ppm である。4 - HT は非常に沸騰しやすいので、二量体クラッカーを備えることができる仕上塔のリボイラー内で濃縮しやすい。4 - HT の存在下で二量体を分解させるための典型的な温度は、少なくとも 150、好ましくは少なくとも 170、より好ましくは少なくとも 200 である。

【0033】

次の例は、本発明をさらに例示するものである。特に示さない限り、全ての部及びパーセンテージは重量基準である。

【実施例】

【0034】

具体的な実施形態実験手順

基準誘導時間の測定：

精製アクリル酸（既知量の抑制剤を含む）の 10 ミリリットル試料を DOT（米国運輸省）管中に置く。DOT 管は、6 インチの長さ、1 / 4 インチの直径のガラス管ネック（これは 1 / 4 インチの Swagelok（商標）ナイロンキャップに装着される）を備える 10 mL ガラス製アンプルである。これらのキャップは、これらの管を支持するために使用されるものであり、これらの管は、12 個の 3 / 8 インチの孔を介して、約 1 インチの厚さがある 6 インチの直径のプラスチック製円形ブロックに延びる。このブロックは、オフセット中央支柱によって頭上攪拌器に装着されている。次いで、これらの管のバルブ部分を 113 で保持された一定温度のシリコーンオイル浴中に 72 時間にわたって沈めると同時に、約 50 rpm で回転させる（頭上攪拌器により）。この期間中、これらの管について、重合体形成のサイン（すなわち 疊り、固形物の存在又は粘度上昇）を視覚により監視する。最初の重合体形成サインまでの時間を誘導時間（又は開始時間）と定義する。それぞれの実験は、DOP 管の 6 回の反復からなり、誘導時間は、これら 6 回の反復の平均である。

【0035】

フィッシャー & ポーター圧力管試験 :

2 個のガラス製フィッシャー & ポーター圧力管 (8 0 m L 容量) に次の水溶液 5 0 m L を装入する :

(a) 1 0 % 酢酸 / 5 % アクリル酸 / 1 0 0 0 p p m の HQ / 1 0 p p m の Mn (II) / 残部の水

(b) 1 0 % 酢酸 / 5 % アクリル酸 / 5 0 0 p p m の 4 - HT / 1 0 p p m の Mn (II) / 残部の水。

【 0 0 3 6 】

これらの圧力管を圧力計を備える圧力ヘッドで密閉する。これらのヘッドを固定した後に、2 5 p s i g の自己生成圧力で 4 時間にわたり 1 4 9 の一定温度の浴中に沈める (これらの管の液面のみをカバーする)。この期間中、これらの管について重合体の存在を視覚により監視する。

10

【 0 0 3 7 】

溶融結晶化によるアクリル酸の精製 :

3 リットルのオールドリッヂ社製氷アクリル酸 (2 0 0 p p m の Me HQ、すなわちヒドロキノンのモノメチルエーテルで抑制されている) をプラスチック製ビーカー内に置き、次いで 6 の冷底内で一晩冷凍する。翌日、冷凍されたアクリル酸を冷蔵庫から取り出し、該材料の体積の約 4 分の 1 を含有する中央部分を切り出し、そしてビーカーから取り出す。ビーカー内に残された内容物を 2 0 の水浴中で温めて冷凍材料を融解させる。これらの内容物を融解した後に、ぐるぐるとかき混ぜて残留する抑制剤を均一に混合させ、次いで第 2 の結晶化のために再度冷蔵庫内に置く。これを合計 3 回の結晶化のために繰り返したところ、約 5 0 p p m の Me HQ 抑制剤を含有する約 1 K g の精製アクリル酸を生じた。この材料は、誘導時間試験の部のためにも使用する。

20

【 0 0 3 8 】

ロータリーエバポレーターによるアクリル酸の精製 :

1 リットルの丸底フラスコに約 4 0 0 m L のオールドリッヂ社製氷アクリル酸 (2 0 0 p p m の Me HQ で抑制) を装入する。このフラスコを 5 0 の水浴及び真空引き (約 2 0 m m H g 絶対圧力) を備えたロータリーエバポレーターに取り付ける。約 2 5 0 m L の蒸留アクリル酸を氷冷容器に集める。これを溶解させ、次いで再度回転蒸発に付して、1 p p m 未満の Me HQ を含有する材料を生じさせる。これを後の誘導時間試験のために使用する。

30

【 0 0 3 9 】

使用した化学物質 :

これらの例では、次の材料 (全てオールドリッヂ・ケミカル社製) を使用する。

アクリル酸 (9 9 %)

酢酸銅 (II) (9 7 %)

ヒドロキノン (HQ) (9 9 %)

酢酸マンガン (II) (三水和物)

フェノチアジン (PTZ) (> 9 8 %)

4 - ヒドロキシ TEMPO (4 - HT) (固形物)。

40

【 0 0 4 0 】

結果及び検討

基準誘導時間試験の結果 :

4 - HT について試験してアクリル酸用の重合抑制剤としての有効性を決定する。また、4 - HT と他の抑制剤との不都合な抑制相互作用の可能性も評価する。標準的な実験室での誘導時間試験の結果を表 1 にまとめている。全ての試験を、溶媒除去塔において予想される最大のリボイラー壁部温度である 1 1 3 で行う。全ての試験を空気ヘッドスペース下で実施する。

【 0 0 4 1 】

【表1】

表1
抑制剤誘導時間

4-HT (ppm)	HQ (ppm)	PTZ (ppm)	MeHQ (ppm)	Mn(II) ^d (ppm)	Cu(II) ^e (ppm)	温度 (°C)	誘導時間 (時間)
50	0	0	0	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	0	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	0	113	30-46 ^b
50	0	0	50	1	0	113	>72 ^a
50	0	0	0	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	1	1	113	>72 ^a
50	0	0	50	0	1	113	30
50	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
50	100	100	50	1	0	113	>72 ^a
100	0	0	50	0	0	113	54
0	100	0	50	0	0	113	1.5
0	0	100	50	0	0	113	30-46 ^b
100	0	100	50	0	0	113	51
100	100	0	50	0	0	113	55-70 ^c
100	0	0	50	10	0	113	>72 ^a
100	100	1000	50	0	0	113	55-70 ^c
0	100	0	50	10	0	113	>72 ^a
3000	3000	0	50	0	0	113	>72 ^a
0	0	0	0	1	0	113	4.5

a) 格別な安定化。 > 90 % のアクリル酸がマイケル付加を受けた。

b) 全ての試料が 30 ~ 46 時間 (オーバーナイト) で重合した。

c) 全ての試料が 55 ~ 70 時間 (オーバーナイト) で重合した。

d) 溶液中の Mn(II) イオン濃度 (酢酸マンガンとして添加)。

e) 溶液中の Cu(II) イオン濃度 (酢酸銅(II) として添加)。

【0042】

誘導時間は、抑制剤の有効性に直接関連する (すなわち、良好な抑制剤については、より長い誘導時間が観察される)。表1のデータは、1ポンドを基準にすると、HQよりも4-HTの方が相当に良好であることを明らかに示している。事実、これは、HQよりも少なくとも一桁大きい。また、4-HTは、PTZ (一般的に使用されているアクリル酸プロセス抑制剤) よりも良好であるように思われる。驚くべきことに、酸素の存在下での4-HTとMn(II)との相乗効果が実証されている。この効果は、公開された文献には報告されていない。酸素の存在下で 50 ppm の 4-HT 及び 1 ppm の Mn(II) からなる抑制剤パッケージは、強力な安定化を与える。すなわち、アクリル酸は、アクリル酸のほとんどをビニル重合が生じる前に二量体化させるのを可能にするのに十分な抑制剤を含有する。換言すると、誘導時間は、アクリル酸の > 90 % がマイケル付加を受けるのにかかる時間を超える (これは、113 で 72 時間後に、非常に僅かなアクリル酸が依然として存在することを意味する)。しかしながら、アクリル酸二量体は、時間を延長して加熱を続行すれば、重合して透明なガラス状の固体物となることができる。

【0043】

この 4-HT と Mn(II) との相乗効果は、HQ (又は MeHQ) と Mn(II) とについて実証された相乗効果に類似する。以前の研究では、100 ppm の HQ 及び 1 ppm の Mn(II) もアクリル酸に格別な安定化を与えることが示されている。しかしながら、本発明の抑制剤は、1 ppm の Mn(II) レベルで、HQ の半分の量の 4-HT で格別

10

20

30

40

50

安定化を達成した。これは、市販のHQ / Mnを、有効性を失うことなく50 ppmの4-HT及び1 ppmのMn(II)抑制剤パッケージで置き換えることができるこ⁴とを意味する。

【0044】

また、表1のデータは、4-HTと好ましいプロセス共抑制剤(PTZ)との間の負の相互作用、すなわち抑制剤機能の喪失が存在しないことも実証しているので、これらのも¹⁰のは所望ならば混合できる。これは、4-HTの水への溶解度(1部の水中に1部の4-HT)が溶解度の低いHQ(14部の水中に1部のHQ)と比較して高いために相変化(phasing)が生じる可能性のある塔の領域にとっての改善となり得る。

【0045】

フィッシャー&ポーター圧力管試験の結果:

フィッシャー&ポーター圧力管試験は、蒸気発生器において予想される条件のシミュレーションである。149で4時間後に、合成反応水(85%水/10%酢酸/5%アクリル酸)は、4-HT/Mn(II)又はHQ/Mn(II)抑制溶液についていかなるビニル重合のサインも示さない。これは、両方の抑制剤パッケージが商用の蒸気発生器の滞留時間よりも有意に長い時間にわたってビニル重合保護を与えることを意味する。両方の場合において、使用した抑制剤濃度(1000 ppmのHQ/10 ppmのMn²⁺及び500 ppmの4-HT/10 ppmのMn²⁺)は、100 ppmのHQ/1 ppmのMn(II)抑制剤パッケージと共に置いた場合に予想されるものである(単位物質収支に基づく)。この試験は、蒸気発生器の残留物をシミュレートし、かつ、抑制剤がこの流れにおいて濃縮されるであろうという事実を反映するものである。²⁰

【0046】

マレイン酸の脱カルボキシル化

4-HTがマレイン酸のアクリル酸への脱カルボキシル化を触媒することができることを実証するために、1%のマレイン酸をプロピオン酸に溶解してなる溶液を4時間にわたって135に加熱した。4-HTは、単独で又はMn(II)若しくはCu(II)と共に(試料1~3)、4-HT(試料4)の非存在下でのマレイン酸と比較してマレイン酸量を減少させることに成功した。

【0047】

【表2】

表2
4-HTがマレイン酸のアクリル酸への脱カルボキシル化を触媒する効果

試料	4-HT (ppm)	Mn(II) (ppm)	Cu(II) (ppm)	%MA 時間=0時間	%MA 時間=4時間
1	2000	0	0	1.008	0.797
2	2000	0	700	0.962	0.677
3	2000	40	0	1.005	0.87
4 (比較)	0	0	0	0.986	0.985

【0048】

本発明をかなり詳しく説明してきたが、これは例示を目的とするものであり、特許請求の範囲に記載された本発明の範囲を限定するものと解釈すべきではない。上記の全ての米国特許及び公開された特許出願を引用によりここに含める。

10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/071474

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C51/50 C07C51/38

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 685 447 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP] NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 6 December 1995 (1995-12-06) cited in the application page 3, lines 43-47; examples	1-23, 27-29
A	EP 1 344 764 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 17 September 2003 (2003-09-17) examples	1-23, 27-29
L	DE 199 54 582 A1 (BASF AG [DE]) 18 January 2001 (2001-01-18)	
X	EP 1 275 633 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND [JP]) 15 January 2003 (2003-01-15) paragraphs [0028], [0029]; examples	24, 25
Y		26
		-/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the International search report

19 March 2009

26/03/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pérez Carlton, Raquel

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/071474

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/080308 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH [DE]; BALDUF TORSTEN [US]; MOSLER JUERGEN [D]) 1 September 2005 (2005-09-01) page 17, lines 6-22 -----	26
Y	GB 933 102 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 8 August 1963 (1963-08-08) examples -----	26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US2008/071474

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This International search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers allsearchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US2008/071474

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. claims: 1-23, 27-29

Inhibitor comprising an N-oxyl compound and Mn ions in weight ratio of 50:1 to 100:1, a method for inhibiting the vinyl polymerization of a mono-ethylenically unsaturated carboxylic acid using them, and an inhibitor comprising the reaction product of said N-oxyl compound and (meth)acrylic acid, acetic acid or acrylic acid combined with Mn ions in the afore-mentioned proportions.

2. claims: 24-26

A method of preparing acrylic acid by decarboxylation of maleic acid comprising contacting maleic acid with at least 500 ppm of an N-oxyl compound at a particular temperature.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/US2008/071474

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0685447	A 06-12-1995	CN DE DE US	1118778 A 69505303 D1 69505303 T2 5504243 A	20-03-1996 19-11-1998 04-03-1999 02-04-1996
EP 1344764	A 17-09-2003	CN JP JP TW US	1443748 A 3990580 B2 2003267929 A 255819 B 2003176725 A1	24-09-2003 17-10-2007 25-09-2003 01-06-2006 18-09-2003
DE 19954582	A1 18-01-2001	NONE		
EP 1275633	A 15-01-2003	CN DE JP JP US	1396150 A 60214629 T2 4048076 B2 2003089672 A 2003028051 A1	12-02-2003 20-09-2007 13-02-2008 28-03-2003 06-02-2003
WO 2005080308	A 01-09-2005	BR CN DE EP JP US	P10507845 A 1934062 A 102004008575 A1 1718592 A1 2007523120 T 2007280866 A1	10-07-2007 21-03-2007 08-09-2005 08-11-2006 16-08-2007 06-12-2007
GB 933102	A 08-08-1963	NONE		

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ウィリアム・シー・ブルックス

アメリカ合衆国 25177ウエストバージニア州セイント・アルバンス、インディアン・トレイル
12

(72)発明者 エドマンド・ジェイ・ヤン

アメリカ合衆国 77062テキサス州ヒューストン、ブルック・アーポア・コート 15310

(72)発明者 ロジャー・エル・ラウンディ

アメリカ合衆国 25526ウエストバージニア州ハリケーン、チャーリー・ストリート 703

F ターム(参考) 4H006 AA02 AD40 BA16 BA51 BB31 BC50 BS10