

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4146040号
(P4146040)

(45) 発行日 平成20年9月3日(2008.9.3)

(24) 登録日 平成20年6月27日(2008.6.27)

(51) Int.Cl.

F I

C O 7 C 57/075 (2006.01)

C O 7 C 57/075

C O 7 C 51/50 (2006.01)

C O 7 C 51/50

請求項の数 9 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平11-212532
 (22) 出願日 平成11年7月27日(1999.7.27)
 (65) 公開番号 特開2000-103763(P2000-103763A)
 (43) 公開日 平成12年4月11日(2000.4.11)
 審査請求日 平成18年1月11日(2006.1.11)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-210505
 (32) 優先日 平成10年7月27日(1998.7.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)
 (31) 優先権主張番号 特願平10-210506
 (32) 優先日 平成10年7月27日(1998.7.27)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 100075409
 弁理士 植木 久一
 (74) 代理人 100067828
 弁理士 小谷 悦司
 (72) 発明者 坂元 一彦
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内
 (72) 発明者 大河内 和夫
 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地
 の1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物の重合防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ビニル化合物を移送または貯蔵するに際し、水溶性のN - オキシル化合物を水に溶解して添加し、ビニル化合物に、水溶性のN - オキシル化合物と、ビニル化合物100重量部に対して0.01~20重量部の水を共存させることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法。

【請求項2】

ビニル化合物が(メタ)アクリル酸である請求項1に記載の方法。

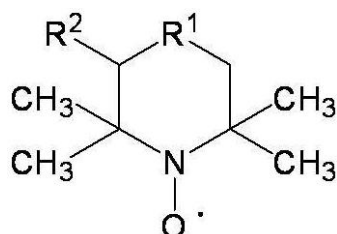
【請求項3】

ビニル化合物100重量部に対して0.0005~0.1重量部のN - オキシル化合物を共存させる請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

N - オキシル化合物が下記一般式で表されるN - オキシル化合物から選ばれる少なくとも1種である請求項1~3のいずれかに記載の方法。

【化 1】



(式中、 R^1 は $CHOH$ 、 $CHCH_2OH$ 、 $CHCH_2CH_2OH$ 、 $CHOCH_2OH$ 、 $CHOCH_2CH_2OH$ 、 $CHCOOH$ 、または $C=O$ を示し、 R^2 は H または CH_2OH を示す)

10

【請求項 5】

ビニル化合物の製造プロセスにおける該ビニル化合物の合成、回収、精製に際し、 N -オキシル化合物を水に溶解して添加し、水の量が N -オキシル化合物に対して $1 \sim 1000$ 重量倍であり、かつ、ビニル化合物 100 重量部に対して $0.0005 \sim 10$ 重量部であることを特徴とするビニル化合物の重合防止方法。

【請求項 6】

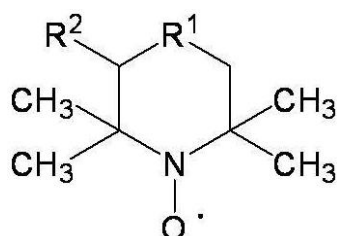
ビニル化合物が(メタ)アクリル酸である請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

N -オキシル化合物が下記一般式で表される N -オキシル化合物から選ばれる少なくとも 1 種である請求項 5 または 6 に記載の方法。

20

【化 2】



(式中、 R^1 は $CHOH$ 、 $CHCH_2OH$ 、 $CHCH_2CH_2OH$ 、 $CHOCH_2OH$ 、 $CHOCH_2CH_2OH$ 、 $CHCOOH$ 、または $C=O$ を示し、 R^2 は H または CH_2OH を示す)

30

【請求項 8】

ビニル化合物 100 重量部に対して $0.0005 \sim 0.1$ 重量部の N -オキシル化合物を添加する請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9】

ビニル化合物の合成、回収、精製における(1)捕集工程、(2)蒸留工程、(3)精製工程の少なくとも 1 つの工程に N -オキシル化合物を水に溶解して添加する請求項 5 ～ 8 のいずれかに記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はビニル化合物の重合防止方法に関し、さらに詳しくは例えば(メタ)アクリル酸やそのエステルなどを貯蔵、または移送、或いは製造する際に、重合を効果的に防止する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

(メタ)アクリル酸(アクリル酸またはメタクリル酸)やそのエステル、アクリロニトリルなどのビニル化合物はビニル結合の存在に起因して重合し易い性質を持っている。その為、その貯蔵、または移送、或いは製造時における重合を防止する手段として種々の重合防

50

止剤を配合することが提案されている。

【0003】

例えばメトキノンはその一例である。特公平4-14121号公報には、ビニル化合物の重合防止剤としてビス-(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジノオキシル)-セバケートなどのN-オキシル化合物を用いることが開示されている。

【0004】

しかしながら本発明者らが、上記N-オキシル化合物を添加してビニル化合物の貯蔵または移送時の安定性について検討したところ、N-オキシル化合物はビニル化合物との共存下で次第に変質してその濃度が低下するため、長期にわたってビニル化合物の重合を防止できないことが分かった。

10

【0005】

またビニル化合物の製造工程、特に合成、回収、精製に際しても、ビニル化合物の重合が進行するので、この重合を防止するために種々の重合防止剤が提案されている。

【0006】

例えば、特公昭45-1054号公報には、アクリル酸の安定化剤として第3級ブチルニトロオキシドまたは4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシルなどのN-オキシ化合物を単独で用いることによって、ハイドロキノン、フェノチアジン、塩化第二銅などの従来公知のものより優れた重合防止効果が得られることが記載されている。

【0007】

20

特公昭54-3853号公報には、有機溶媒中で酸素含有ガスを用いてメタクロレインからメタクリル酸を製造する際の重合抑制剤として、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル、または2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシルを用いることが記載されている。

【0008】

特公昭58-46496号公報には、3-オキソ-2,2,5,5-テトラメチルピロリジノオキシル、4-アセトキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシルなどを用いる方法が記載されている。

【0009】

また、中国特許CN1052847Aには、アクリル酸およびアクリル酸エステル類の重合防止方法として、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシルの単独使用、またはハイドロキノンとの併用による重合防止効果が開示されており、ジブチルジチオカルボン酸銅塩とハイドロキノンとを併用するよりも効果が高いことが示されている。

30

【0010】

また、特開平6-345681号公報には、(メタ)アクリル酸およびそのエステルの重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル、4,4',4''-トリス-(2,2,6,6-テトラメチルピペリジノオキシル)フォスファイトなどのN-オキシル化合物と、ハイドロキノンなどのフェノール化合物と、フェノチアジン化合物とを併用する方法が記載されている。

40

【0011】

さらに、特開平9-316026号公報には、(メタ)アクリル酸やそのエステルの製造時、特に蒸留工程での重合を防止するために、重合防止剤として、N-オキシル化合物およびリン化合物を併用することが記載されている。

【0012】

上記従来の製造工程における重合防止剤としてのこれらN-オキシル化合物の具体的な使用方法は、例えば粗製アクリル酸の蒸留時における重合を防止する場合を例に挙げて説明すると、N-オキシル化合物を、アクリル酸に溶解して送液ポンプにより蒸留塔内に導入するのが一般的であり、その他の文献には、N-オキシル化合物の具体的な使用方法についてはなにも言及していない。

50

【 0 0 1 3 】

しかし本発明者らの研究によれば、ビニル化合物の合成、回収、精製においてN - オキシル化合物を上記の様にアクリル酸に溶解した溶液として蒸留塔内に導入したのでは、期待される程の重合防止効果は得られないことがわかった。

【 0 0 1 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題を解決することを目的とするもので、N - オキシル化合物のより効果的な使用方法を確立し、(メタ)アクリル酸およびそのエステル等のビニル化合物の安定化および重合防止、特にその貯蔵、または移送、或いは製造における重合を効果的に防止することのできる方法を提供することにある。

10

【 0 0 1 5 】

【課題を解決するための手段】

本発明はビニル化合物に水溶性のN - オキシル化合物、およびビニル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 2 0 重量部の水を共存させることに要旨を有し、特に(メタ)アクリル酸の重合防止に優れた効果を発揮する。

【 0 0 1 6 】

ビニル化合物の重合防止に際して使用する該N—オキシル化合物の添加量は、ビニル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 1 重量部であることが推奨される。N - オキシル化合物の中でも特に好ましいのは、前記一般式で表されるN - オキシル化合物であり、一般にビニル化合物の重合防止剤として知られている水溶性のN—オキシル化合物であればいずれも使用することができる。これらは単独で使用してもよく、或いは2種以上を併用してもよい。

20

【 0 0 1 7 】

尚、ビニル化合物の移送または貯蔵時に水溶性の該N - オキシル化合物を水に溶解して添加する方法は、本発明の望ましい実施態様である。

【 0 0 1 8 】

また本発明の他の構成は、ビニル化合物の製造プロセスにおける該ビニル化合物の合成、回収、精製に際し、N - オキシル化合物を水に溶解して添加することに要旨を有する。

【 0 0 1 9 】

この重合防止に使用されるN - オキシル化合物も、前記一般式で表されるN - オキシル化合物から選ばれる少なくとも1種であれば特に制限がなく、一般にビニル化合物の重合防止剤として知られている水溶性のN - オキシル化合物であればいずれも使用することができる。

30

【 0 0 2 0 】

該N - オキシル化合物の好ましい添加量は、ビニル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 0 5 ~ 0 . 1 重量部であり、より好ましくは、該N - オキシル化合物を、ビニル化合物 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 0 5 ~ 1 0 重量部の水に溶解してビニル化合物の製造プロセスに添加することが望ましい。添加する製造プロセスとは、ビニル化合物の合成、回収、精製における(1)捕集工程、(2)蒸留工程、(3)精製工程の少なくとも1つの工程であることが推奨される。

40

【 0 0 2 1 】

尚、本発明のビニル化合物とは、ビニル結合を有し、その製造または取り扱い時に重合しやすい化合物であり、本発明の重合防止方法はビニル化合物の中でも、特に(メタ)アクリル酸の重合防止に好適に使用される。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

本発明者らの研究によれば、重合防止剤としてN - オキシル化合物を用いてビニル化合物の重合を防止する際に、N - オキシル化合物とともに特定量の水を共存させると、ビニル化合物の重合をより効果的に防止できることがわかった。

【 0 0 2 3 】

50

特にビニル化合物の合成、精製、回収などの各製造工程においては、N - オキシル化合物を水に溶解して添加することによって、その重合防止性能がより効果的に発揮されることを知り、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0024】

本発明の方法は、(メタ)アクリル酸およびそのエステル安定化及び重合防止、特に(メタ)アクリル酸の重合防止に好適に用いられる。

【0025】

以下、本発明に係るビニル化合物の重合防止方法について詳述する。

【0026】

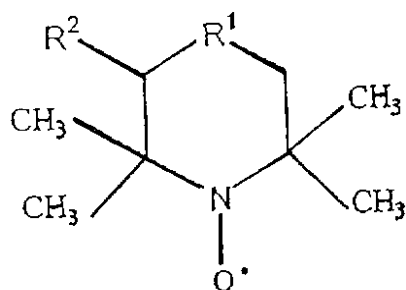
本発明が適用される好ましいビニル化合物は前述の如く(メタ)アクリル酸やそのエステルであり、アクリル酸エステルの代表例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2 - エチルヘキシル、アクリル酸2 - ヒドロキシエチル、アクリル酸2 - ヒドロキシプロピルなどを挙げることができる。また、メタクリル酸エステルの代表例としては、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシエチル、メタクリル酸2 - ヒドロキシプロピルなどを挙げることができる。

【0027】

本発明で用いるN - オキシル化合物については特に制限はなく、一般にビニル化合物の重合防止剤として知られている水溶性のN - オキシル化合物であればいずれも使用できるが、これらの中でも、特に好ましいのは、下記一般式：

【0028】

【化3】



【0029】

(式中、 R^1 は CHOH 、 CHCH_2OH 、 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHOCH_2OH 、 $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 CHCOOH 、または $\text{C}=\text{O}$ を示し、 R^2 は H または CH_2OH を示す)で表される2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシル類である。

【0030】

上記2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシル類の代表例としては、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシル、4 - カルボキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルなどを挙げることができる。これらのなかでも、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルなど、特に4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルが好適に用いられる。これらN - オキシル化合物は単独でも、あるいは2種以上を混合して使用することもできる。この場合の混合比率は適宜に設定できる。

【0031】

以下ビニル化合物の貯蔵、移送における本発明の重合防止方法について詳細に説明する。

【0032】

N - オキシル化合物の安定効果を有効に発揮させるための好ましい添加量の下限は、ビニル化合物100重量部に対して0.0005重量部、好ましくは0.001重量部である。一方、N - オキシル化合物を加えすぎると製品アクリル酸等の着色が問題となるので上

10

20

30

40

50

限は、0.1重量部、好ましくは0.03重量部の範囲から選択するのがよい。

【0033】

水の添加量の上限または下限は、ビニル化合物への水の溶解度により制限されるが、通常、ビニル化合物100重量部に対し下限は0.01重量部、好ましくは0.02重量部、更に好ましくは0.05重量部であり、上限は20重量部、好ましくは5重量部、更に好ましくは2重量部である。水の添加量が0.01重量部未満では、N-オキシル化合物の濃度低下を十分に抑止できず、N-オキシル化合物が分解し易くなって、満足な重合防止効果が得られなくなる。一方、水を加えすぎると、水がビニル化合物の重合を促進させ、かえって安定化効果が低下するので、水の添加量は20重量部以下に抑えなければならない。

10

【0034】

ビニル化合物へのN-オキシル化合物および水の添加方法は特に制限されないが、N-オキシル化合物を水に溶解しておき、該N-オキシル化合物水溶液をビニル化合物、またはビニル化合物と水の混合物に添加することにより、N-オキシル化合物、ビニル化合物、水の3成分を共存させるのが好ましい。その理由は定かではないが、N-オキシル化合物分子と水分子が複合状態を形成して効果を発揮するためと考えられる。最終的にN-オキシル化合物、水、ビニル化合物の3成分が共存すれば、先にN-オキシル化合物を水に溶解した後に、該N-オキシル化合物水溶液をビニル化合物に添加した場合の3成分の複合状態に準じた複合状態が得られ、N-オキシル化合物の安定化効果およびビニル化合物の重合防止効果が得られるものと考えられる。

20

【0035】

本発明で用いるビニル化合物は、その製造過程で副生する不純物やビニル化合物の出発原料から持ち込まれる不純物などを含んでいてもよい。例えば、ビニル化合物としてアクリル酸を例に挙げて説明すると、酢酸などの有機酸や、アクロレインなどのアルデヒド類をはじめとする種々の不純物を含むアクリル酸の場合も、本発明の安定化効果が発揮される。

【0036】

本発明においては、フェノチアジン、メトキノン、ジアルキルジチオカルバミン酸銅、酢酸マンガン、p-フェニレンジアミンなどの、ビニル化合物の安定用として公知の重合防止剤を併用してもよい。

30

【0037】

上記の如くN-オキシル化合物と特定量の水をビニル化合物中に共存させることによって、N-オキシル化合物の濃度低下を長期間に渡って抑制することができ、従来よりも重合が開始されるまでの誘導期間を長くすることができ、ビニル化合物の貯蔵、移送に際して、より効果的にビニル化合物の重合を防止することができる。

【0038】

続いてビニル化合物の製造時における本発明の重合防止方法について詳細に説明する。

【0039】

ビニル化合物の合成、回収、精製などの製造工程における本発明の重合防止方法の特徴は、N-オキシル化合物を水に溶解して添加することにある。以下、ビニル化合物がアクリル酸である場合を例に挙げて具体的に説明する。

40

【0040】

従来よりアクリル酸は、プロピレンの二段階接触酸化反応により得られる反応ガスから基本的には次のような工程、すなわち、(1)アクリル酸含有反応混合ガスを水と接触させ、アクリル酸をアクリル酸水溶液として捕集する工程、(2)アクリル酸水溶液を共沸溶媒の存在下に蒸留して粗アクリル酸を回収する工程、および(3)粗アクリル酸を精製する工程、を経て製造される。なお、精製工程(3)には、酢酸などの軽沸点物を分離するための蒸留工程、未反応のアクロレインなどの軽沸点物を分離するための蒸留工程、高沸点物を分離するための蒸留工程など、高純度アクリル酸の製造に一般に用いられている蒸留工程のすべてが包含され、本発明の方法は、上記の捕集工程(1)、回収工程(2)お

50

よび精製工程（３）のいずれの工程においても、アクリル酸の重合防止剤として適用できる。

【００４１】

N - オキシル化合物を水に溶解して、すなわち N - オキシル化合物の水溶液を上記各工程に添加する方法については特に制限はなく、例えば、各工程に直接導入しても、あるいは精製工程（３）の場合、供給液や還流液の送液ラインに接続する形で導入してもよい。

【００４２】

また、N - オキシル化合物の水溶液を、例えば、捕集工程（１）に一括して添加しても、あるいは捕集工程（１）、回収工程（２）および精製工程（３）（軽沸点物分離のための蒸留工程など各種蒸留工程を含む）の、各工程に分割して添加してもよい。なかでも、各工程に分割して添加するのが好ましい。分割添加の場合、各工程に導入されるアクリル酸 100 重量部に対し、N - オキシル化合物の添加量の下限は 0.0005 重量部、好ましくは 0.001 重量部、更に好ましくは 0.002 重量部であり、上限は 0.1 重量部、好ましくは 0.03 重量部、更に好ましくは 0.02 重量部とするのがよい。N - オキシル化合物の添加量が 0.0005 重量部未満であって、特に各工程における操作温度が 100 を超える場合には、十分な重合防止効果が得られないこともある。一方、N - オキシル化合物を 0.1 重量部を超えて添加すると、製品アクリル酸等の着色などの問題が生じることもある。

【００４３】

N - オキシル化合物を溶解すべき水の量については、N - オキシル化合物の種類および添加量によって水の最適使用量が変わり、また各工程によって水の最適使用量が変わるので一概に特定できないが、各工程に導入するアクリル酸 100 重量部に対しその下限は、0.0005 重量部、好ましくは 0.001 重量部、更に好ましくは 0.002 重量部とするのがよい。一方、水の量が 10 重量部を超えると製品アクリル酸等の純度が低下して好ましくないので上限は、10 重量部、好ましくは 1 重量部、更に好ましくは 0.2 重量部に抑えるのがよい。

【００４４】

N - オキシル化合物水溶液中の N - オキシル化合物の濃度については、上記 N - オキシル化合物および水の添加量を考慮して適宜決定されるが、N - オキシル化合物の水溶液を貯蔵するためのタンク内で N - オキシル化合物が析出することのない様に、その上限値は常温における N - オキシル化合物の水中での飽和溶解度の 80 % 程度とするのがよい。一方、N - オキシル化合物の濃度の下限値は、添加すべき N - オキシル化合物の量や投入装置の能力によって異なるが、一般的には 0.1 重量 % 程度である。

【００４５】

本発明の製造プロセスにおけるビニル化合物の重合防止効果は、単に各工程において N - オキシル化合物と水が単に共存していることによって得られるものではない。本発明では、工程内での水の共存の有無にかかわらず、N - オキシル化合物の溶媒を水とすることが、本発明の製造プロセスにおけるビニル化合物の重合防止効果を発現する基本となっている。例えば、上記捕集工程（１）にはアクリル酸の捕集のため水が導入され、また回収工程（２）ではアクリル酸水溶液を導入して蒸留されるため、各塔内には水が存在する状態にはある。しかし、捕集工程（１）において、N - オキシル化合物を水溶液として添加した場合とアクリル酸に溶解して添加した場合とを比較すると、前者のほうがアクリル酸の重合が一段と効果的に防止されている（後記実施例 6 および比較例 2 参照）。従って本発明の方法により、N - オキシル化合物を水溶液として各工程に添加すると、その理由は明らかではないが、N - オキシル化合物と水が互いの分子が配位した様な複合状態になって活性化または安定化して、N - オキシル化合物の重合防止効果が十分に発揮され、アクリル酸の重合を効果的に防止できるのではないかと考えられる。

【００４６】

上記のように、捕集工程（１）および回収工程（２）では、水が存在する状態にはあるが、各工程で水が分離されるので、これらの工程では、水を比較的多量に用いても問題はな

10

20

30

40

50

い。これに対し、精製工程（３）の蒸留工程では、製品アクリル酸への水の混入による製品純度の低下を抑えるために、水の使用量は必要限度を超えない量に抑えるべきである。例えば、捕集工程（１）および回収工程（２）では、N - オキシ化合物に対する水の量を１～１００重量倍、精製工程（３）の軽沸点物分離のための蒸留工程では１～２００重量倍、また高沸点物分離のための蒸留工程では１～５０重量倍とするのがよい。

【００４７】

本発明の方法を実施するに当たって、分子状酸素を併用することも有効であり、これによりビニル化合物の重合防止を更に効果的に達成することができる。分子状酸素の供給方法としては、バブリングなどにより、あるいは溶媒に溶解させてビニル化合物に間接的に混入させるのが一般的である。例えば、上記精製工程（３）においては、分子状酸素を蒸留塔やストリッパの塔底および／またはリボイラーからガス状に供給することができる。分子状酸素は、０．１容量％未満では顕著な効果が得られないため、０．１容量％以上の割合で供給するのがよい。分子状酸素の供給量は蒸留装置の処理能力により決定されるが、通常、供給量が多いと蒸留装置の改造が必要になるので、１容量％以下の割合で供給するのがよい。

10

【００４８】

以上、本発明をビニル化合物としてアクリル酸を例に挙げて説明したが、その他のビニル化合物も同様にしてその重合を効果的に防止できる。

【００４９】

なお、ビニル化合物の「製造」または「合成、回収、精製」とは、上記工程（１）～（３）のいずれかの過程を意味するが、それらの過程の変形されたもの、あるいは付加的に行われる分離、蒸留するための工程等のいずれであってもよい。

20

【００５０】

アクリル酸の場合の「製造」または「合成、回収、精製」とは、代表的にはプロピレンの酸化反応工程および、上記工程（１）～（３）のいずれかの過程を意味するが、それらの過程の変形されたもの、あるいは付加的に行われる軽沸物を分離するための工程等のいずれであってもよい。メタクリル酸の場合の「製造」または「合成、回収、精製」とは、イソブチレンなどを接触気相酸化して得られるメタクリル酸含有反応混合ガスからメタクリル酸を分離、回収、精製までの全ての工程を包含する。また、（メタ）アクリル酸エステルの場合の「製造」または「合成、回収、精製」とは、上記（メタ）アクリル酸の製造に続く、エステル化から精製までの全ての工程を包含する。

30

【００５１】

【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。なお、ppmは重量基準である。

【００５２】

実施例１

アクリル酸に、アクリル酸１００重量部に対し２．０重量部の水、およびアクリル酸１００重量部に対し、０．０３重量部の４ - ヒドロキシ - ２，２，６，６ - テトラメチルピペリジノオキシル（以下、４Ｈ - TEMP Oと略記する）を溶解させた溶液をサンプル瓶に入れて室温に保存し、溶解から３０分後、２時間後、１０時間後のアクリル酸中の４Ｈ - TEMP O濃度を測定した。

40

【００５３】

結果は次の通りであり、１０時間後も４Ｈ - TEMP O濃度の低下は認められなかった。

初期量　：３００ppm

３０分後：３００ppm

２時間後：３００ppm

１０時間後：３００ppm

【００５４】

実施例２

水の添加量をアクリル酸１００重量部に対し０．０３重量部とした以外は実施例１と同様

50

にしてアクリル酸中の 4 H - T E M P O 濃度を測定した。結果は次の通りであり、2 時間後にも初期濃度の約 6 0 % の 4 H - T E M P O が残存していた。

初期量 : 3 0 0 p p m
 3 0 分後 : 2 0 4 p p m
 2 時間後 : 1 7 4 p p m
 1 0 時間後 : 1 0 3 p p m

【 0 0 5 5 】

実施例 3

水の添加量をアクリル酸 1 0 0 重量部に対し、0 . 1 重量部とした以外は実施例 1 と同様にしてアクリル酸中の 4 H - T E M P O 濃度を測定した。結果は次の通りであり、2 時間後にも初期濃度の約 8 0 % の 4 H - T E M P O が残存していた。

初期量 : 3 0 0 p p m
 3 0 分後 : 2 7 5 p p m
 2 時間後 : 2 4 3 p p m
 1 0 時間後 : 1 8 0 p p m

【 0 0 5 6 】

比較例 1

水の添加量をアクリル酸 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 0 5 重量部とした以外は実施例 1 と同様にしてアクリル酸中の 4 H - T E M P O の濃度を測定した。結果は次の通りであり、2 時間後には 4 H - T E M P O の濃度が初期濃度の 3 分の 1 以下に低下した。

初期量 : 3 0 0 p p m
 3 0 分後 : 1 5 2 p p m
 2 時間後 : 9 8 p p m
 1 0 時間後 : 1 0 p p m

【 0 0 5 7 】

実施例 1 ~ 3 と比較例 1 を比較すれば明らかな様に、4 H - T E M P O と共に特定量の水を添加すると 4 H - T E M P O の濃度の経時低下が抑えられ、アクリル酸を安定的に保持できることがわかる。

【 0 0 5 8 】

実施例 4

表 1 に示す量の水を添加したアクリル酸に、アクリル酸 1 0 0 重量部に対し 4 H - T E M P O を 0 . 0 0 0 1 重量部溶解させた溶液 5 m l を試験管に入れ、8 0 に保ったオイルバスに浸漬して、粘度が上昇するまでの時間を測定して重合開始時間とした。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 1】

No.	水添加量(重量%)	重合開始時間(時間)
1	2	50
2	5	36
3	10	30
4	15	27
5	25	19
6	43	15
7	67	8
8	100	7
9	150	4

【 0 0 6 0 】

注：水添加量はアクリル酸 1 0 0 重量部に対する値。

【 0 0 6 1 】

表 1 に示すように、水の添加量がアクリル酸 1 0 0 重量部に対し 2 0 重量部以下の場合（No. 1 ~ 4）、その重合開始時間は 2 5 時間以上の値が得られたが、水の添加量が 2 0 重量部を超える場合（No. 5 ~ 9）、重合開始時間は 2 0 時間未満であった。また、水の添加量が 5 重量部以下の場合（No. 1 および 2）、その重合開始時間は 3 5 時間以上の値が得られ、高温でのアクリル酸の重合をより効果的に防止できることがわかる。

【 0 0 6 2 】

実施例 5

表 2 に示す量の水を添加したアクリル酸にアクリル酸 1 0 0 重量部に対し 4 H - T E M P O を 0 . 0 0 1 重量部溶解させた溶液 5 m l を試験管に入れ、8 0 に保ったオイルバスに浸漬して、粘度が上昇するまでの時間を測定して重合開始時間とした。結果を表 2 に示す。

【 0 0 6 3 】

【表 2】

No.	水添加量(重量%)	重合開始時間(時間)
1	1.5	614
2	4	435
3	15	307
4	30	148
5	100	65

【 0 0 6 4 】

注：水添加量はアクリル酸 1 0 0 重量部に対する値。

【 0 0 6 5 】

表 2 に示すように、水の添加量がアクリル酸 1 0 0 重量部に対し 2 0 重量部以下の場合（No. 1 ~ 3）、その重合開始時間は 3 0 0 時間以上の値が得られたが、水の添加量が 2 0 重量部を超える場合（No. 4 および 5）、重合開始時間は 1 5 0 時間未満であった。また、水の添加量が 5 重量部以下の場合（No. 1 および 2）、その重合開始時間は 4 0 0 時間以上の値が得られ、高温でのアクリル酸の重合をより効果的に防止できることがわかる。

【 0 0 6 6 】

本発明の重合防止方法を採用することによって、従来よりも重合誘導期間を長くすることが可能となり、より効果的に重合防止を図ることができる。

【 0 0 6 7 】

実施例 6

ここでは、捕集工程（1）での重合防止効果を確認した。プロピレンを酸化触媒の存在下に分子状酸素含有ガスにより気相酸化して、アクリル酸 0 . 6 8 k g / h r、酢酸 0 . 0 2 k g / h r および水 0 . 4 5 k g / h r を含む反応混合ガスを得た。塔内にカスケードミニリング（内径 1 4 m m）を高さ 6 0 0 0 m m で充填し、塔頂部にガス放出管、塔下部に反応混合ガス供給管および塔底部に塔底液抜き出し管を備えたガス捕集塔に、上記反応混合ガスを導入し、水を吸収液として該反応混合ガスの捕集運転を行った。

【 0 0 6 8 】

そして、この捕集の際に、重合防止剤の N - オキシ化合物として 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシを用いた。この重合防止剤の使用量は、アクリル酸 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 3 重量部であり、この重合防止剤を溶解する水の使用量はアクリル酸 1 0 0 重量部に対し 2 . 9 重量部とした。この水溶液を 0 . 0 2 k g / h r で塔頂から導入した。

【 0 0 6 9 】

塔頂温度 6 3 、塔底温度 6 7 の条件で運転を行い、定常状態において、塔底より 0 . 6 k g / h r でアクリル酸水溶液を得た。重合防止効果は、塔底抜き出し液の粘度や塔の解体点検により確認した。

【 0 0 7 0 】

上記条件で約 2 0 日間連続運転したところ常に安定した状態が得られ、運転停止後、捕集塔内の点検を行ったところ重合物の生成は全く認められなかった。

【 0 0 7 1 】

比較例 2

前記実施例 6 において、捕集の際に、重合防止剤の N - オキシル化合物 (4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシルをアクリル酸 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 3 重量部) をアクリル酸に溶解して、 0 . 0 2 k g / h r で塔頂から導入した以外は実施例 6 と全く同様にして捕集運転を行った。

【 0 0 7 2 】

運転開始より 7 日後に塔底抜き出し液の粘度上昇が認められた。運転を停止し、解体点検を実施したところ、塔内にポリマーの生成が認められた。

【 0 0 7 3 】

実施例 7

ここでは、回収工程 (2) での重合防止効果を確認した。塔頭部に留出管、還流液供給管および重合防止剤溶液供給管を備え、中央部に原料供給管を備え、塔底部に釜、塔底液抜き出し管および酸素供給管を備えた充填塔を用いてアクリル酸水溶液の蒸留を行った。このアクリル酸水溶液は、プロピレンを接触気相酸化して得られる反応混合ガスを水と接触させて捕集したもので、水を 3 0 重量 % 含むアクリル酸水溶液である。このアクリル酸水溶液を 1 0 0 m l / h r の量で上記充填塔に供給した。また、還流液としてトルエンを用いて、塔頂圧力 1 9 0 m m H g 、塔頂温度 5 0 、塔底温度 1 0 0 の条件下で蒸留した。

【 0 0 7 4 】

表 3 に示すように所定量の重合防止剤を各溶媒に添加、溶解させた後、この重合防止剤溶液を塔頂より充填塔内へ投入し、さらにアクリル酸の蒸発蒸気量に対して 0 . 3 容量 % の酸素ガスを塔底部から供給した。定常状態における塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸 9 7 重量 % 、水 0 . 0 2 重量 % 、その他 2 . 9 8 重量 % であった。還流液は留出油相をリサイクルして用いた。8 時間の運転の後、室温にて最小圧力 5×10^{-4} T o r r の真空ポンプで塔下部から 1 5 時間吸引して塔内を乾燥し、塔内に発生したポリマーの重量を測定して重合防止効果を評価した。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 7 5 】

【 表 3 】

No.	重合防止剤(注1)		重合防止剤を溶解するのに用いた溶媒(注2)	生成ポリマー量 (g)
	種類	重量部		
1	4H-TEMPO	0.01	水	0.9
2	同上	0.005	水	1.7
3	同上	0.01	還流液(トルエン)	3.8
4	同上	0.01	アクリル酸	5.8
5	4-Oxo-TEMPO	0.01	水	0.8
6	同上	0.01	還流液(トルエン)	4.0
7	同上	0.01	アクリル酸	6.1

【 0 0 7 6 】

(注 1) 重合防止剤の量はいずれもアクリル酸 1 0 0 重量部に対する重量

(注 2) いずれの溶媒も原料中アクリル酸 1 0 0 重量部に対して 0 . 8 2 重量部の量で供給

表 3 で用いた記号の意味は次の通りである (表 4 、 5 、 6 も同じ)

4 H - T E M P O : 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシル

4 - O x o - T E M P O : 4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジノオキシ

ル。

【 0 0 7 7 】

表 3 から明らかなように、4 H - T E M P O または 4 - O x o - T E M P O を水に溶解して添加すると (N o . 1、2 および 5)、トルエンやアクリル酸に溶解して添加した場合 (N o . 3、4、6、7) に比べて、ポリマーの生成が少なく、アクリル酸の重合を効果的に防止できることがわかる。

【 0 0 7 8 】

実施例 8

実施例 7 において、還流液としてメチルイソブチルケトンを用いた以外は実施例 7 と同様にしてアクリル酸水溶液の蒸留を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 7 9 】

【 表 4 】

No.	重合防止剤(注1)		重合防止剤を溶解するのに用いた溶媒(注2)	生成ポリマー量 (g)
	種類	重量部		
1	4H-TEMPO	0.01	水	1.2
2	同上	0.005	水	2.6
3	同上	0.01	還流液(メチルイソブチルケトン)	5.4
4	同上	0.01	アクリル酸	8.9
5	4-Oxo-TEMPO	0.01	水	1.3
6	同上	0.01	還流液(メチルイソブチルケトン)	6.7
7	同上	0.01	アクリル酸	9.5

【 0 0 8 0 】

(注 1) 重合防止剤の量はいずれもアクリル酸 1 0 0 重量部に対する重量

(注 2) いずれの溶媒も原料中アクリル酸 1 0 0 重量部に対して 0 . 8 2 重量部の量で供給。

【 0 0 8 1 】

実施例 9

実施例 7 において、還流液としてメチルイソブチルケトンとトルエンの混合溶剤 (混合重量比 6 5 : 3 5) を用いた以外は実施例 7 と同様にしてアクリル酸水溶液の蒸留を行った。その結果を表 5 に示す。

【 0 0 8 2 】

【 表 5 】

No.	重合防止剤(注1)		重合防止剤を溶解するのに用いた溶媒(注2)	生成ポリマー量 (g)
	種類	重量部		
1	4H-TEMPO	0.01	水	0.3
2	同上	0.005	水	0.9
3	同上	0.01	還流液(メチルイソブチルケトン+トルエン)	2.4
4	同上	0.01	アクリル酸	3.7
5	4-Oxo-TEMPO	0.01	水	0.3
6	同上	0.01	還流液(メチルイソブチルケトン+トルエン)	2.9
7	同上	0.01	アクリル酸	4.1

【 0 0 8 3 】

(注1) 重合防止剤の量はいずれもアクリル酸100重量部に対する重量

(注2) いずれの溶媒も原料中アクリル酸100重量部に対して0.82重量部の量で供給。

【0084】

実施例10

実施例7において、還流液としてメタクリル酸メチルとトルエンとの混合溶剤（混合重量比35：65）を用いた以外は実施例7と同様にしてアクリル酸水溶液の蒸留を行った。

その結果を表6に示す。

【0085】

【表6】

10

No.	重合防止剤(注1)		重合防止剤を溶解するのに用いた溶媒(注2)	生成ポリマー量 (g)
	種類	重量部		
1	4H-TEMPO	0.01	水	0.2
2	同上	0.005	水	0.7
3	同上	0.01	還流液(メタクリル酸メチル+トルエン)	2.1
4	同上	0.01	アクリル酸	3.5
5	4-Oxo-TEMPO	0.01	水	0.3
6	同上	0.01	還流液(メタクリル酸メチル+トルエン)	2.8
7	同上	0.01	アクリル酸	4.5

20

【0086】

(注1) 重合防止剤の量はいずれもアクリル酸100重量部に対する重量

(注2) いずれの溶媒も原料中アクリル酸100重量部に対して0.82重量部の量で供給

【0087】

本発明は以上の様に構成されており、また本発明は、その基本思想または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができ、上記実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。また本発明は、特許請求の範囲によって特徴付けられるものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の技術的範囲内に包含される。

30

【0088】

【発明の効果】

本発明の重合防止方法によって、ビニル化合物の貯蔵、移送、あるいは製造に際して重合を効果的に防止できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 上村 政宏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 中原 整
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 上岡 正敏
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

審査官 齋藤 恵

- (56)参考文献 特開平 0 8 - 0 4 8 6 5 0 (J P , A)
特開平 0 6 - 3 4 5 6 8 1 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 1 6 0 2 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 1 7 5 9 1 2 (J P , A)
特開平 1 1 - 1 7 1 9 0 6 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 1 7 5 2 4 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 1 0 2 9 7 (J P , A)
特表 2 0 0 2 - 5 2 0 3 7 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C07C 1/00-409/44
C07D 211/00-211/98
CAplus(STN)
REGISTRY(STN)