[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C07C 69/54
C07C 57/075 C07B 63/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00136441.3

[45] 授权公告日 2005 年 1 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1183094C

[22] 申请日 2000.12.22 [21] 申请号 00136441.3

[30] 优先权

[32] 1999.12.24 [33] JP [31] 368430/1999

[71] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪府

[72] 发明人 坂元一彦 世良田直纪 上野晃嗣 中原整 上冈正敏

审查员 罗 玲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 谭明胜

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 稳定乙烯基化合物中 N－烃氧基化合物的方法

[57] 摘要

本发明涉及防止乙烯基化合物中 N－烃氧基化合物的量随时间减少。 通过使 N－烃氧基化合物、N－羟基－2，2，6，6－四甲基哌啶化合物和 2，2，6，6－四甲基哌啶化合物共存于乙烯基化合物中可以抑制 N－烃氧基化合物量的减少。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1.一种在乙烯基化合物中稳定 N-烃氧基化合物的方法，该方法包括使所述 N-烃氧基化合物、N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存于乙烯基化合物中。

2.按照权利要求 1 所述的方法，其中所述乙烯基化合物是丙烯酸、甲基丙烯酸，或其酯。

3.按照权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量在 0.01 至 500 重量份，和所述 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量在 0.01 至 500 重量份，分别基于 100 重量份的 N-烃氧基化合物计。

4.按照权利要求 1-3 任一项所述的方法，其中所述 N-烃氧基化合物是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基，所述 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物是 1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶，和所述 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物是 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

5.按照权利要求 1-4 任一项所述的方法，其中 N-烃氧基化合物的用量是 0.0005 至 0.1 重量份，基于 100 重量份的乙烯基化合物计。

稳定乙烯基化合物中 N-烃氧基化合物的方法

本发明涉及一种稳定在乙烯基化合物中 N-烃氧基化合物的方法。

已知乙烯基化合物如(甲基)丙烯酸及其酯在光和热的作用下易于聚合。为了防止乙烯基化合物聚合，向其中加入多种聚合抑制剂。

JP-B-4-14121 描述了应用 N-烃氧基化合物如双-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-癸二酸酯(盐)作为乙烯基化合物的聚合抑制剂。

我们对其中已经加入 N-烃氧基化合物作为聚合抑制剂的乙烯基化合物在其保藏或运输过程中的稳定性进行了研究，并且由此发现：此类 N-烃氧基化合物在乙烯基化合物中随时间减少，由此令乙烯基化合物无法稳定保藏或运输。

鉴于上述情况，本发明的一个目的是提供一种稳定乙烯基化合物中的 N-烃氧基化合物的方法。

我们发现通过使乙烯基化合物中的 N-烃氧基化合物与 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存，可以降低 N-烃氧基化合物随时间的消失，并且由此获得本发明。

根据本发明，提供一种稳定乙烯基化合物中的 N-烃氧基化合物的方法，该方法通过令乙烯基化合物中的 N-烃氧基化合物与 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存达到稳定化。

按照本发明，加入乙烯基化合物中作为稳定剂的 N-烃氧基化合物的浓度的降低受到控制，并保持乙烯基化合物稳定。具体来说，根据本发明，在处理乙烯基化合物的情况中，例如保藏在储罐中，用罐车和管道运输中，可以控制住乙烯基化合物中 N-烃氧基化合物浓度的降低并维持乙烯基化合物稳定。

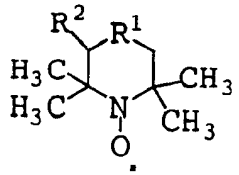
本发明的上述和其他目的、特征和优点通过下列优选实施方案的描述将更为清楚。

本发明所用乙烯基化合物是具有乙烯键且在其生产或处理过程中可聚合的化合物，并且可以包括如(甲基)丙烯酸、其酯和丙烯腈。其中，更优选(甲基)丙烯酸及其酯。

作为丙烯酸酯类化合物的代表，可提及丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸 2-羟基乙酯和丙烯酸 2-羟基丙酯等。作为甲基丙烯酸酯类化合物的代表，可以提及甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸 2-羟基乙酯和甲基丙烯酸 2-羟基丙酯等。

对 N-烃氧基化合物的用量没有特别限定，只要可以防止乙烯基化合物的聚合，但其用量可以在 0.0005 至 0.1 重量份的范围内，基于 100 重量份的乙烯基化合物计。

本发明所用 N-烃氧基化合物没有特别限定，但可以包括多种常用于防止乙烯基化合物聚合的 N-烃氧基化合物。其中，优选式(1)表示的 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基类化合物：



(1)

其中 R^1 代表 CHOH、$CHCH_2OH$、$CHCH_2CH_2OH$、$CHOCH_2OH$、$CHOCH_2CH_2OH$、CHCOOH 或 C=O，和 R^2 代表氢原子或 CH_2OH。

作为 2,2,6,6-四甲基哌啶氧基化合物的代表，可以提及 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基和 4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基等。所述 N-烃氧基化合物可以单独应用或应用其两种或多种的组合物。其中，优选 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基和 4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基，并且首选 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基。

作为 N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶类化合物的代表，可提及 1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶和 1-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶类化合物可以单独应用或以其两种或多种的组合物应用。

N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量没有特别限定，只要可以控制 N-烃氧基化合物的含量随时间减少，但该用量范围可以是 0.01 至 500 重量份，优选 0.1 至 150 重量份，基于 100 重量份的 N-烃氧基化合物计。

作为 2,2,6,6-四甲基哌啶类化合物的代表，可以提及 2,2,6,6-四甲基哌啶和 4-羟基 2,2,6,6-四甲基哌啶等。2,2,6,6-四甲基哌啶类化合物可以单独应用或以其两种或多种的组合物应用。

2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量没有特别限定，只要可以控制 N-烃氧基化合物的含量随时间减少，但该用量可以是 0.01 至 500 重量份，优选 0.1 至 150 重量份，基于 100 重量份的 N-烃氧基化合物计。

对于加入到乙烯基化合物的方法，对于 N-烃氧基化合物、N-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和 2,2,6,6-四甲基哌啶化合物没有特别限定，它们可以分别或同时加入。

本发明所用的乙烯基化合物中可以包含杂质，这些杂质是制备中的副产物，或衍生自所用的原料。当将丙烯酸应用于乙烯基化合物时，可以获得本发明预期的有利稳定化效应，即使含有水、有机酸如乙酸、醛如丙烯醛等也如此。

在本发明中，所述乙烯基化合物中还可以混合有常规聚合抑制剂，例如吩噻嗪、甲醌(methoquinone)、二烷基二硫代氨基甲酸铜、醋酸锰、对苯二胺或类似化合物。所述常规聚合抑制剂的用量没有特别限定，只要是适用即可，但该用量可以在 0.0005 至 0.1 重量份的范围内，基于 100 重量份的乙烯基化合物计。

按照本发明，在处理乙烯基化合物的情况中，例如保藏在罐内，通过罐车和管道运输，乙烯基化合物中 N-烃氧基化合物的减量可以被有效控制或抑制。其结果，还可以防止乙烯基化合物的聚合。

实施例

以下实施例描述了若干优选实施方案以举例说明本发明。然而，应理解本发明不局限于具体的实施方案。

4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基(称作“4H-TEMPO”)、1,4-二羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(称作“1,4DH-TEMP”)和 4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶(称作“4H-TEMP”)的含量是通过液相色谱测量。

实施例

通过将具有如下表 1 所示组成和浓度的稳定剂溶解在丙烯酸内来制备丙烯酸溶液的样品，而分别存在于各样品管中的丙烯酸中的聚合抑制剂已经通过蒸馏除去。室温(25℃)下保藏样品。溶解后 30 分钟

至 10 小时内对各个样品测定丙烯酸中 4H-TEMPO 的浓度。所得结果如下表 2 所示。

表 1

	稳定剂的浓度(ppm)		
	4H-TEMPO	1,4DH-TEMP	4H-TEMP
1(实施例)	100	100	100
2(实施例)	96	2	2
3(C-实施例)	100	200	-
4(C-实施例)	100	-	200
5(C-实施例)	100	-	

表 2

	4H-TEMPO 的浓度(ppm)			
	30 分钟后	2 小时后	5 小时后	10 小时后
1(实施例)	100	100	100	98
2(实施例)	92	77	70	65
3(C-实施例)	62	45	32	21
4(C-实施例)	58	43	30	18
5(C-实施例)	49	31	22	13

(C-实施例): 比较实施例

由上表显然可以看出，与比较实施例对比发现，本发明可以防止作为乙烯基化合物稳定剂所用的 4H-TEMPO，即 N-烃氧基化合物的减少。