

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3825518号  
(P3825518)

(45) 発行日 平成18年9月27日(2006.9.27)

(24) 登録日 平成18年7月7日(2006.7.7)

(51) Int.C1.

F 1

<b>C07C 57/075</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 57/075
<b>C07C 67/62</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 67/62
<b>C07C 69/54</b>	<b>(2006.01)</b>	C07C 69/54

請求項の数 5 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-352604
(22) 出願日	平成8年12月16日(1996.12.16)
(65) 公開番号	特開平10-175912
(43) 公開日	平成10年6月30日(1998.6.30)
審査請求日	平成14年1月18日(2002.1.18)

(73) 特許権者	000005968 三菱化学株式会社 東京都港区芝五丁目33番8号
(74) 代理人	110000257 特許業務法人志成特許事務所
(74) 代理人	100068065 弁理士 長谷川 一
(74) 代理人	100077436 弁理士 松田 寿美子
(72) 発明者	三根 法興 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内
(72) 発明者	世木 徹 三重県四日市市東邦町1番地 三菱化学株式会社四日市事業所内

最終頁に続く

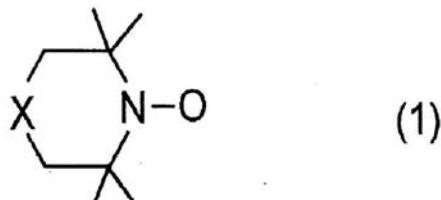
(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリル酸及びそのエステルの重合防止方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

重合防止剤として、一般式(1)で示されるN-オキシル化合物と、コバルトの炭酸塩、脂肪族若しくは芳香族カルボン酸塩、及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種のコバルト化合物を併用することを特徴とする(メタ)アクリル酸及びそのエステルの重合防止方法。

## 【化1】



10

(式中、XはCH<sub>2</sub>、CHOH、C=O、CHCOCH<sub>3</sub>又はCHNHCOCH<sub>3</sub>を表す。)

## 【請求項 2】

N-オキシル化合物が2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル及び2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソピペリジン-1-オキシルからなる群より少なくとも1種選ばれることを特徴とする請求項1に記

20

載の重合防止方法。

【請求項 3】

N - オキシル化合物が2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルであり、コバルト化合物が脂肪族カルボン酸塩であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

(メタ)アクリル酸又はそのエステル含有溶液を蒸留するに当たり、重合防止剤として請求項1に記載のN - オキシル化合物とコバルト化合物を存在させることを特徴とする(メタ)アクリル酸又はそのエステルの重合防止方法。

【請求項 5】

(メタ)アクリル酸又はそのエステル含有溶液を蒸留するに当たり、重合防止剤として請求項1に記載のN - オキシル化合物とコバルト化合物と共に酸素を存在させることを特徴とする請求項4に記載の(メタ)アクリル酸又はそのエステルの重合防止方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、アクリル酸及びメタクリル酸(以下、両者を(メタ)アクリル酸と総称する。)並びにそれらのエステルの重合防止方法に係わり、詳しくは、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの蒸留等の製造工程における重合を効果的に防止する方法に係わるものである。

【0002】

20

【従来の技術】

(メタ)アクリル酸及びそのエステルは有機高分子材料や各種有機素材の原料として広く利用されているが、近年その利用分野が拡大するにつれてより純度の高い製品が求められるようになってきた。ところで、(メタ)アクリル酸及びそのエステルは光や熱によって自然重合し易い性質を持つているため、その保存中や製造時において重合が生起するのを防止するために種々の重合防止剤を使用することが提案されて来ている。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ブチルニトロキシドまたは2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル等のN - オキシラジカルが、従前公知のハイドロキノン、フェノチアジン、塩化第二銅に比べ優れた重合防止効果を示す事が開示されている。 30

【0003】

また、特公昭54-3853号公報には、メタクロレインを接触酸化反応によりメタクリル酸を製造する際、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシルまたは2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルを存在させ重合防止する方法が開示されており、特公昭58-46496号公報には2,2,5,5-テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-アセトキシピペリジン-1-オキシル等のN - オキシル化合物を用いる(メタ)アクリル酸エステルの重合防止方法が開示されている。

【0004】

更に、特開平6-345681号公報では、(メタ)アクリル酸及びそのエステル類の重合防止方法として2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル類、ハイドロキノン類及びフェノチアジンの併用を示し、特開平8-48650号公報では、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル等のN - オキシル化合物に、マンガン塩化合物、銅塩化合物、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン化合物及びニトロソ化合物等の他の化合物を併用することによる重合防止効果について開示している。 40

また、アクリル酸の蒸留の際に重合防止剤としてフェノチアジン、ハイドロキノン等にジチオカルバミン酸銅とコバルトの金属、酸化物或いは酢酸塩等を併用することが特開平7-252477号に記載されている。

しかしながら、これら従来の重合防止方法では、その適用状況、特に蒸留等の高温条件では必ずしも重合を充分抑制することは出来ず満足の行く結果が得られないという問題があつた。 50

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの蒸留工程等の高温条件においても重合等による支障を生ずることなく安定して操業を可能にするための重合防止方法を提供するものである。

## 【0006】

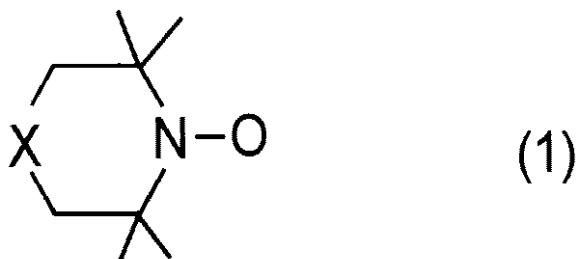
## 【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、N-オキシル化合物と特定の金属化合物を併用した場合に、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの重合抑制効果が発現される事を見出し本発明に至った。 10

即ち、本発明は、重合防止剤として、一般式(1)で示されるN-オキシル化合物と、コバルトの炭酸塩、脂肪族若しくは芳香族カルボン酸塩、及び水酸化物からなる群より選ばれる少なくとも1種のコバルト化合物を併用することによりなる(メタ)アクリル酸及びそのエステルの重合防止方法に存する。

## 【0007】

## 【化2】



10

20

## 【0008】

(式中、Xは $\text{CH}_2$ 、 $\text{CHOH}$ 、 $\text{C=O}$ 、 $\text{CHCOCH}_3$ 又は $\text{CHNHCOCH}_3$ を表す。)

## 【0009】

## 【発明の実施の態様】

30

以下、本発明の実施の態様について詳細に説明する。

本発明方法により重合防止する対象は(メタ)アクリル酸及びそのエステルであるが、その(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシリエステル等のアルキルエステルが挙げられ、2-ヒドロキシエチル、2-ヒドロキシプロピル等の置換アルキルエステルであっても良い。

## 【0010】

本発明方法に使用する重合防止剤の一成分は、上記一般式(1)で表されるN-オキシル化合物であり、その好適な化合物としては、2,2,6,6-テトラメチルビペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシペリジン-1-オキシル、2,2,6,6-テトラメチル-4-オキソビペリジン-1-オキシル等が挙げられる。これらの化合物は単独でも、或いは少なくとも2種組み合わせて使用することもできる。 40

N-オキシル化合物の添加量は、N-オキシル化合物の種類、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの種類、或いは温度等の適用条件によっても異なるが、(メタ)アクリル酸及びそのエステルに対して、通常、5~1000重量ppm、好ましくは、50~500ppmの範囲より選ばれる。

## 【0011】

本発明方法における重合防止剤のもう一つの成分はコバルト化合物である。コバルト化合物としては、コバルトの炭酸塩、酢酸コバルト、プロピオン酸コバルト、デカン酸コバルト、テレフタル酸コバルト、(メタ)アクリル酸コバルト等の脂肪族又は芳香族カルボン酸塩、水酸化物等が使用可能であるが、好適な化合物としては、カルボン酸塩、特に酢

40

50

酸コバルト、プロピオン酸コバルト等が挙げられる。これらの化合物は、単独でも、或いは混合して使用することも出来る。

コバルト化合物の添加量は、コバルト化合物の種類、(メタ)アクリル酸及びそのエステルの種類、更にはその適用条件によって異なり画一的に決められないが、(メタ)アクリル酸及びそのエステルに対し、通常、10~5000重量ppm、好ましくは、50~1000重量ppmの範囲より選ばれる。

#### 【0012】

本発明方法の重合防止剤は、上記N-オキシル化合物として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル又は2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル、コバルト化合物として酢酸コバルト又は炭酸コバルトを組合せ使用するのが好ましく、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルと酢酸コバルトを使用すればより重合防止効果に優れ好ましい。

#### 【0013】

本発明方法の重合防止剤には、その重合防止機能を阻害しない限り従来公知の重合禁止剤を併せて使用することができる。具体的には、ハイドロキノン、メトキシキノン、ジフェニルアミン、フェニレンジアミン等と組み合わせれば、場合によりN-オキシル化合物の使用量を低減することも出来るので有用である。

しかし、フェノチアジン、酢酸銅、ジアルキルジチオカルバミン酸銅塩、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン等とは、特に、N-オキシル化合物との相性が悪く、重合を促進する傾向にあるので好ましくない。

#### 【0014】

本発明方法の重合防止剤の適用方法には特に制限はなく、従来公知の重合禁止(防止)剤と同様にして添加することができる。即ち、重合防止剤の各成分を固体または粉体等の形で直接添加しても良いし、或いは他の有機溶媒の溶液として添加しても良い。また、添加時期についても特に制限はなく、各成分を個別に、或いは同時に、例えば一つの溶液の形で添加しても良い。

#### 【0015】

本発明方法による重合防止を実施する場所は特に制限されず、(メタ)アクリル酸及びそのエステルを貯蔵或いは移送する際にも適用されるが、特に高い温度下に付される(メタ)アクリル酸及びそのエステルの蒸留による分離・精製工程に適用するのが有効である。具体的にアクリル酸の例を挙げれば、プロピレンの接触気相酸化反応によって得られる粗アクリル酸水溶液の共沸分離、アクリル酸と軽沸物との分離、アクリル酸の精留等の各蒸留・分離工程における装置に適宜重合防止剤を存在させることにより行われ、例えば重合防止剤を供給液や還流液に添加して各工程の装置に導入したり、或いは蒸留塔頂部から供給し、気相部での重合を阻止すればよい。

#### 【0016】

また、本発明の重合防止剤は、分子状酸素と併用する事により、重合防止効果が一層高められるので、反応装置に付設される分離・精製装置を含めた一連の製造装置の長期間にわたる安定した運転を可能にする。分子状酸素としては、純酸素ガスをそのまま使用しても良いし、窒素等の不活性ガスで希釈したものを用いても良いが、経済的には空気を用いるのが好ましい。分子状酸素の供給方法については、特に制限されずエアーバブリングなどにより(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルに直接混入させても良いし、或いは他の溶媒に溶解した状態で間接的に供給することも出来る。簡便には、酸素含有ガスを蒸留塔やストリッパーの塔底、或いはリボイラーから供給するとエアーバブリングを簡単に製造工程に組み込むことができるので有利である。分子状酸素は、(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸エステルの蒸留蒸気量に対して0.05~1容量%程度供給するのが望ましい。尚、蒸留蒸気量とは、蒸留塔のリボイラーから加えられた熱量に相当して、塔底から蒸発する(メタ)アクリル酸等の蒸気の総量を意味する。

#### 【0017】

#### 【実施例】

10

20

30

40

50

以下、実施例をもって本発明の方法を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0018】

##### 実施例 1

塔底部が500m<sup>1</sup>ガラス製フラスコで、塔頂部に留出管を備え、中央部に原料供給管を備えた充填塔を用いてアクリル酸水溶液の共沸分離を行った。供給原料としては、プロピレンの気相接触酸化反応によって得られた粗製アクリル酸を水で吸収した組成からなる水溶液をモデル的に調製したものを用いた。この水溶液組成は、アクリル酸51.5重量%、酢酸2.5重量%、水46.0重量%とし、この溶液に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル及び酢酸第一コバルトをそれぞれアクリル酸に対し150ppm及び100ppm添加した。10

#### 【0019】

この原料水溶液を充填塔の供給管より270m<sup>1</sup>/Hrの量を供給した。また、共沸剤としてトルエンを用いて還流液として循環させながら蒸留を行った。操作条件は、塔底温度90、塔頂温度50、塔頂圧力180 Torrで行った。また、空気を塔底部よりキャピラリー管により300N·m<sup>1</sup>/Hr(0.15容量%)の量で供給した。定常状態での塔底抜き出し液の組成は、アクリル酸89.7%、酢酸3.7%、水0.3%、トルエン6.3%であった。8時間の運転時間において塔内でポリマーは全く発生しなかった。20

#### 【0020】

##### 実施例 2

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル及び酢酸第一コバルトをそれぞれ200ppm及び100ppm添加した以外は同様に行なった結果、塔底のフラスコ部に僅かにポリマーらしきものが生成した以外は全くポリマーの生成は認められなかった。

#### 【0021】

##### 実施例 3

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル及び炭酸コバルトをそれぞれ150ppm及び300ppm添加した以外は同様に行なった結果、ポリマーの生成は全く認められなかった。30

#### 【0022】

##### 実施例 4

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル、酢酸第一コバルト及びハイドロキノンをそれぞれ100ppm、300ppm及び800ppm添加した以外は同様に行なった結果、ポリマーの生成は全く認められなかった。40

#### 【0023】

##### 実施例 5

実施例1の方法において、塔底より空気を供給する代わりに窒素を供給する以外は同様に行なった結果、ポリマーの生成は全く認められなかった。40

#### 【0024】

##### 比較例 1

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル及びフェノチアジンをそれぞれ150ppm及び300ppm添加した以外は同様に行なった結果、運転開始より3時間でポリマー生成による塔内の閉塞が起こり、運転不能となつた。

#### 【0025】

##### 比較例 2

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル及びフェノチアジンをそれぞれ150ppm及び300ppm添加し50

た以外は同様に行った結果、充填材からフラスコの首部にかけて大量のポリマーの生成が認められた。

【0026】

比較例3

実施例1の方法において、重合防止剤として、2,2,6,6-テトラメチル-4-ヒドロキシピペリジン-1-オキシル及び2,2,6,6-テトラメチルピペリジンをそれぞれ150ppm及び300ppm添加した以外は同様に行った結果、運転開始より1時間以内にポップコーンポリマーが塔内で大量に発生し運転不能となった。

【0027】

比較例4

10

実施例1の方法において、重合防止剤として、フェノチアジン及びハイドロキノンをそれぞれ300ppm及び800ppm添加した以外は同様に行った結果、充填材からフラスコの首部にかけて相当量のポリマーの生成が認められた。

【0028】

比較例5

実施例1の方法において、重合禁止剤として、2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシルのみを150ppm用いた以外は同様に行った結果、充填材からフラスコの首部にかけて少量のポリマーの生成が認められた。

【0029】

【発明の効果】

20

本発明方法のN-オキシル化合物とコバルト化合物よりなる重合防止剤は、従来公知の重合防止剤に比べその重合防止効果が優れているので、(メタ)アクリル酸等を貯蔵時は勿論、蒸留工程などの重合し易い条件下においても効果的にその重合の生起を防止することが出来、一連の製造装置を長期間安定して操業可能にする。

---

フロントページの続き

審査官 柿澤 恵子

(56)参考文献 特開平08-059524(JP,A)

特開平08-048650(JP,A)

特開昭61-126050(JP,A)

特開昭56-038301(JP,A)

特開昭50-101313(JP,A)

特開昭50-105613(JP,A)

特公昭51-015001(JP,B1)

特公昭41-001774(JP,B1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 57/04-C07C 57/07

C07C 51/50

C07C 67/62

C07C 69/54