

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4499919号
(P4499919)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月23日(2010.4.23)

(51) Int.Cl.

F 1

C07C 57/075	(2006.01)	C07C 57/075
C07C 51/50	(2006.01)	C07C 51/50
C07C 67/62	(2006.01)	C07C 67/62
C07C 69/54	(2006.01)	C07C 69/54
C07C 231/22	(2006.01)	C07C 231/22

請求項の数 9 (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-560075 (P2000-560075)
(86) (22) 出願日	平成10年7月14日 (1998.7.14)
(65) 公表番号	特表2002-520379 (P2002-520379A)
(43) 公表日	平成14年7月9日 (2002.7.9)
(86) 國際出願番号	PCT/EP1998/004382
(87) 國際公開番号	W02000/003965
(87) 國際公開日	平成12年1月27日 (2000.1.27)
審査請求日	平成17年7月5日 (2005.7.5)

(73) 特許権者	396023948 チバ ホールディング インコーポレーテ ッド C i b a H o l d i n g I n c . スイス国, 4057 バーゼル, クリベツ クシュトラーセ 141
(74) 代理人	100068618 弁理士 粂 経夫
(74) 代理人	100093193 弁理士 中村 寿夫
(74) 代理人	100104145 弁理士 宮崎 嘉夫
(74) 代理人	100104385 弁理士 加藤 勉

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 (メタ) アクリレートモノマーのための重合防止剤としての1-オキシル-4-ヒドロキシ-または4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンの誘導体

(57) 【特許請求の範囲】

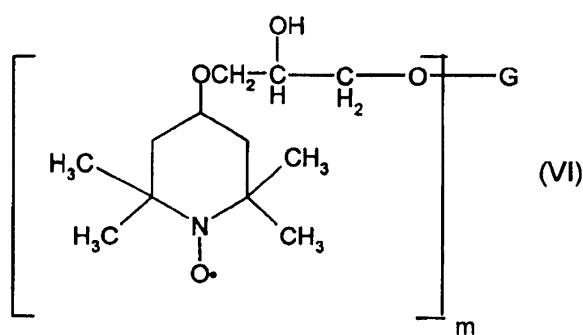
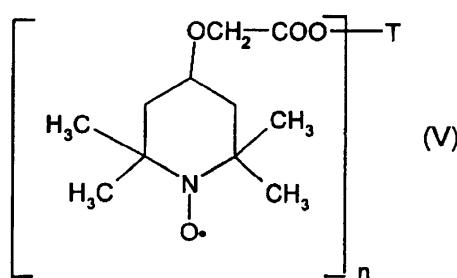
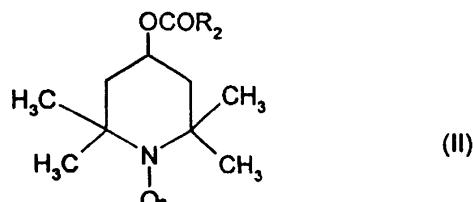
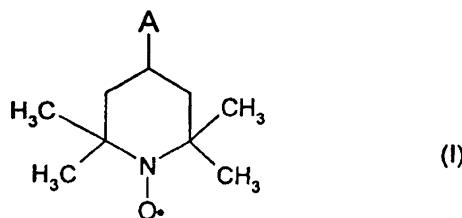
【請求項 1】

水の存在下で、早期重合に対して安定化されたモノマー組成物であって、

(A) 不飽和酸、不飽和エステル、不飽和アミド、不飽和ニトリル、不飽和エーテル、ビニルピリジン、ジエチルビニルホスホネートまたはナトリウムスチレンスルホネートであるエチレン性不飽和モノマーと、

(B) 次式I、II、VまたはVI

【化1】



[式中、Aは、 OR_1 または $NR_{11}R_{12}$ を表し、
 R_1 は、プロパルギル基、またはカルボキシ基によって置換された1ないし4個の炭素原子のアルキル基、アンモニウム基またはそれらの低級アルキルアンモニウム塩を表すか、または R_1 は、 $-COOE$ （ここで、Eは、メチル基またはエチル基を表す。）によって置換されたアルキル基を表し、

R_2 は、 $-COO-$ によってまたは $-CO-$ によって中断された3ないし5個の炭素原子のアルキル基を表すか、または R_2 は $-CH_2(CH_2CH_2)_pOCH_3$ （ここで、pは2ないし4を表す。）を表すか、または R_2 は、 $-NHR_3$ （ここで、 R_3 は1ないし4個の炭素原子のアルキル基を表す。）を表し、

nは2ないし4を表し、

nが2を表すとき、Tは $-CH_2CHR-O$ （ここで、qは0または1を表し、そしてRは、水素原子またはメチル基を表す。）を表し、

nが3を表すとき、Tはグリセリル基を表し、

nが4を表すとき、Tはネオペンタンテトライル基を表し、

mは2または3を表し、

mが2を表すとき、Gは $-CH_2CHR-O$ （ここで、rは0ないし3を表し、そしてRは水素原子またはメチル基を表す。）を表し、そして

10

20

30

40

50

m が3を表すとき、Gはグリセリル基を表し、

R_{11} は、水素原子、1ないし4個の炭素原子のアルキル基、または一つまたは二つのヒドロキシル基によって置換されるか、一つまたは二つの酸素原子によって中断されるか、または一つのヒドロキシル基によって置換されかつ一つまたは二つの酸素原子によって中断された該アルキル基を表し、

R_{12} は $-CONHR_{14}$ (ここで、 R_{14} は、1ないし4個の炭素原子のアルキル基、一つまたは二つのヒドロキシル基によって置換されるか、1ないし2個の炭素原子のアルコキシ基によって置換された該アルキル基、または一つのヒドロキシル基によってかつ一つの1ないし2個の炭素原子のアルコキシ基によって置換された該アルキル基を表す。)を表すか、または

10

R_{11} および R_{12} は、一緒になって、 $-CO-CH_2CH_2-CO-$ または $-CO-CH=CH-CO-$ を表す]で表される化合物の安定化有効量

を含む組成物。

【請求項2】

式Iで表される化合物において、 R_1 は $-CH_2COOH$ を表す、請求項1記載の組成物。

【請求項3】

式IIで表される化合物において、 R_2 は、メトキシメチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシメチル基、 $-CH_2COCH_3$ 、 $-CH_2CH_2COOCH_3$ またはブチルアミノ基を表す、請求項1記載の組成物。

20

【請求項4】

式Vで表される化合物において、 n は2を表し、Tは $- (CH_2CHR-O)_qCH_2CH$
 CHR (ここで、 q は0を表し、そしてRは水素原子を表す。)を表す、請求項1記載の組成物。

【請求項5】

式VIで表される化合物において、 m は2を表し、Gは $- (CH_2CHR-O)_rCH_2CH$
 CHR (ここで、 r は0または1を表し、そしてRは水素原子を表す。)を表す、請求項1記載の組成物。

【請求項6】

式Iで表される化合物において、 R_{11} は、水素原子またはn-ブチル基を表す、請求項1記載の組成物。

30

【請求項7】

前記不飽和モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸もしくはメタクリル酸のエステル、アクリル酸もしくはメタクリル酸のアミド、酢酸ビニルまたはアクリロニトリルである、請求項1記載の組成物。

【請求項8】

前記式Iまたは式IIで表される化合物は、

(a) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(カルボエトキシメトキシ)ピペリジン、

(b) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(カルボキシメトキシ)ピペリジン、

40

(c) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル2-(2-メトキシエトキシ)エトキシアセテート、

(d) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イルメトキシアセテート、

(e) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イルメチルスクシネート、

(f) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イルアセトアセテート、

(g) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イルブチルカルバ

50

メート、

(h) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) - 2
- メトキシエトキシアセトアミド、

(i) 1 - ブチル - 3 - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4
- イル) 尿素、または

(j) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) マレイミド

である、請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

水の存在下で、不飽和酸、不飽和エステル、不飽和アミド、不飽和ニトリル、不飽和エーテル、ビニルピリジン、ジエチルビニルホスホネートまたはナトリウムスチレンスルホネートである不飽和モノマー (A) の早期重合を防止する方法であって、それらに、請求項 1 記載の式 I 、 I I 、 V または V I で表される化合物 (B) の安定化有効量を配合することによる方法。 10

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、水の存在下で、アクリルおよびメタクリル酸、それらのエステルおよびアミドの、酢酸ビニルの、並びにアクリロニトリルの早期重合を防止するための防止剤としての、選択された 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の誘導体の使用に関する。 20

【0002】

多くの産業上重要なエチレン性不飽和モノマーは、熱的にまたは偶然の不純物により開始される望まれていないラジカル重合に非常に敏感である。これらのモノマーの幾つかの例は、アクリルおよびメタクリル酸、アクリレートおよびメタクリレートエステル、アクリルアミドおよびメタクリルアミド、酢酸ビニル並びにアクリロニトリルである。早期重合は、該モノマーの製造、精製または貯蔵の間に起こり得る。これらのモノマーの多くは、蒸留により精製される。早期重合が最も起こりそうでまた最も問題となりそうなのは、この操作においてである。防止するかまたはそのような重合の量を減少させる方法は、それ故、非常に望ましい、なぜならば、そのような早期重合の防止または軽減は、精製されたモノマーの収量を増加し、そしてまた費用的かつ潜在的に危険な工場における無制御重合から守るからである。 30

【0003】

安定なニトロキシドは、エチレン性不飽和モノマーの早期ラジカル重合を防止することにおいて有効であることが、従来技術において既知である。ある例は、日本国特開平 9 - 268138 において見られ、それは、ニトロフェノールの存在下での、 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およびその低級アルキルエーテルによるスチレンの安定化を示す。合衆国特許第 3,747,988 号は、水および酸素の存在下でのアクリロニトリルのための重合防止剤としての、 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の使用を記載する。合衆国特許第 3,488,338 号は、 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が、クロロブレンの水溶液重合における有効な連鎖停止剤であることを示す。イギリス国特許第 1,127,127 号は、 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によるそのままの (neat) アクリル酸の安定化を記載する。日本国特開昭 60-36501 は、アクリレートおよびメタクリレートエステルの安定化を記載する。 40

【0004】

合衆国特許第 5,322,960 号および第 5,504,243 号は、水の存在下で、アクリルおよびメタクリル酸並びにそれらのエステルの重合を防止することにおける、 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の使用を示すが、しかしマンガンアセテートとの、またはヒドロキノンおよびフェノチアジンとの組合 50

せにおいて該オキシリ化合物を使用することの大きな利点を強く勧めている。

【0005】

E P 1 7 8 , 1 6 8 は、水の存在下で、アクリル酸またはメタクリル酸を安定化することにおける、1 - オキシリ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシビペリジンまたはそのヘキサメチレンジイソシアナートとの反応生成物の使用を教示する。

【0006】

E P 7 9 1 , 5 7 3 は、1 - オキシリ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシビペリジンの低級アルキルまたはアリールエステルが、単独または酢酸ビニルのための様々な補助添加剤との組合せにおいて、水の存在下で、有効な重合防止剤であることを開示する。 10

【0007】

日本国特開平5 - 3 2 0 2 0 5 は、アクリルおよびメタクリル酸の重合を防止することにおける、単独、しかし好ましくは、第二鉄塩のためのキレート剤、例えばエチレンジアミン四酢酸の存在下での、1 - オキシリ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシビペリジン、その低級アルキルエーテルおよび低級アルカン性(alkanoic)エステルの使用を記載する。4 - ヒドロキシ、4 - メトキシおよび4 - アセトキシ誘導体が、特に開示されている。

【0008】

日本国特開平5 - 3 2 0 2 1 7 は、1 - オキシリ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - ヒドロキシビペリジン、その低級アルキルエーテルおよび低級アルカン性エステル単独、しかし好ましくは、フェノチアジン、芳香族アミンまたはフェノールの存在下での、アクリルおよびメタクリル酸の安定化を教示する。4 - ヒドロキシ、4 - メトキシおよび4 - アセトキシ誘導体が、特に開示されている。 20

【0009】

ドイツ国出願D E 1 9 5 1 0 1 8 4 A 1 は、ラジカル重合可能なモノマーのための安定剤として、1 - オキシリ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジンのアミドおよびホルムアミド誘導体を記載するが、水系と非水系との間を区別していない。

【0010】

合衆国特許第5 , 5 4 5 , 7 8 6 号は、特に酸素の存在下での、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンの早期重合の防止における、選択されたニトロキシド化合物の使用を記載する。そのようなニトロキシド化合物が、特に水の存在下で、アクリルモノマー、例えば酸、エステルもしくはアミド、または酢酸ビニルもしくはアクリロニトリルを安定化することにおいて、特に有効であることの開示または示唆は存在しない。 30

【0011】

合衆国特許第5 , 2 5 4 , 7 6 0 号は、ビニル芳香族モノマー、例えばスチレンを安定化するための、芳香族ニトロ化合物との組合せにおける選択されたニトロキシド化合物の使用を開示する。再び、脂肪族ビニル化合物についての、または、水の存在下で、そのような脂肪族ビニルモノマーの早期重合を防止することにおけるある選択されたニトロキシド化合物の特別な有効性についての言及は存在しない。

【0012】

E P 6 9 7 , 3 8 6 は、芳香族ビニルモノマー、例えばスチレンまたは脂肪族ビニルモノマー、例えばアクリルモノマーの早期重合を防止するための、選択されたニトロキシリ化合物の使用を一般的に開示する。特に、この引用文献は、1 - オキシリ - 4 - アセチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンが、単独またはp - ニトロソフェノールもしくは2 - メチル - 4 - ニトロソフェノールとの組み合わせにおいて、早期重合からスチレンを安定化することにおいて有効であることを教示する。1 - オキシリ - 4 - アセチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンが、脂肪族ビニルモノマーと共に単独で使用されることの言及はなく、また該1 - オキシリ - 4 - アセチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジンが、水の存在下で、そのような脂肪族ビニルモノマーについて特に有効であることの示唆も確かにはない。 40

【0013】

E P 8 1 0 , 1 9 6 は、(メタ)アクリル酸またはそれらのエステルの重合を防止するための防止剤としての、ホスフィン、例えばトリフェニルホスフィンまたはコバルト化合物、例えばコバルトアセテートとの組合せにおける、なかんずく、1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アセチルアミノピペリジンの使用を開示する。1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アセチルアミノピペリジン単独が、その目的について有効であることの教示はない。

【0014】

様々なエチレン性不飽和モノマーを製造および精製するための作業の間、水はしばしば該作業工程の一つの間に存在するので、安定なニトロキシド防止剤が、湿式モノマー流中で均質のままでありかつ水相において重合を防止するために十分に水溶性または水混和性であり、またさらに、該防止剤が、全作業を通した防止保護のために、水相および有機モノマー相の双方において重合を防止することができる程度まで分配することが可能であることの長い間意識されてきた必要性がある。10

【0015】

本発明の目的は、十分な水溶性および有機相中に分配する付隨能力のある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のおよび1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アミノピペリジンの誘導体であって、水の存在下で、エチレン性不飽和モノマーの早期重合を防止するもの提供することである。

【0016】

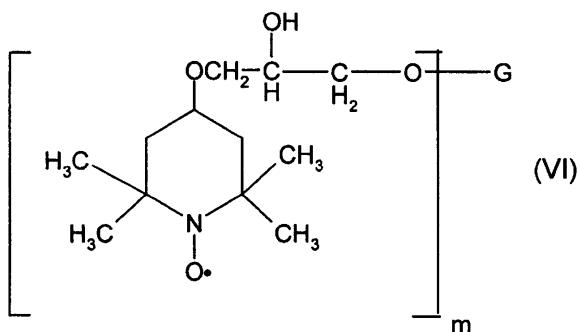
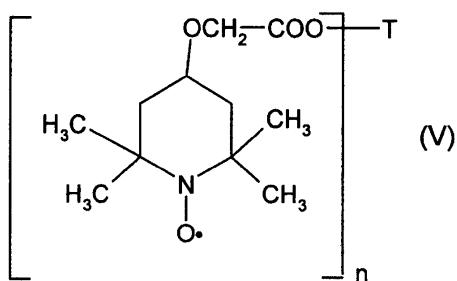
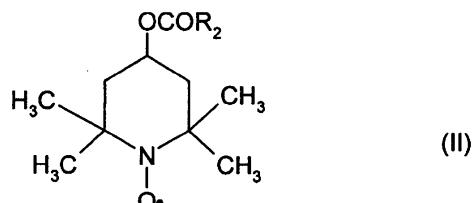
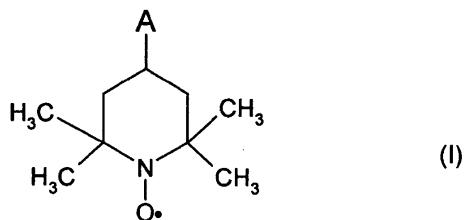
本発明の他の目的は、不飽和モノマーを安定化することに価値のある新規ニトロキシド化合物を提供することである。20

【0017】

本発明は、水の存在下で、早期重合に対して安定化されたモノマー組成物であって、
(A) 不飽和酸、不飽和エステル、不飽和アミド、不飽和ニトリル、不飽和エーテル、
ビニルピリジン、ジエチルビニルホスホネートまたはナトリウムスチレンスルホネートであるエチレン性不飽和モノマーと、

(B) 次式 I 、 II 、 V または VI

【化3】



[式中、Aは、OR₁またはNR₁₁R₁₂を表し、R₁は、2ないし4個の炭素原子のアルケニル基、プロパルギル基、グリシジル基、一つまたは二つの酸素原子によって中断されるか、一つないし三つのヒドロキシリル基によって置換されるか、または該酸素原子によって中断されかつ該ヒドロキシリル基によって置換された2ないし6個の炭素原子のアルキル基を表すか、またはR₁は、カルボキシ基によって置換された1ないし4個の炭素原子のアルキル基、アンモニウム基またはそれらの低級アルキルアンモニウム塩を表すか、またはR₁は、-COO-E(ここで、Eは、メチル基またはエチル基を表す。)によって置換されたアルキル基を表し、

R₂は、-COO-によってまたは-COによって中断された3ないし5個の炭素原子のアルキル基を表すか、またはR₂は-CH₂(OCH₂CH₂)_pOCH₃(ここで、pは1ないし4を表す。)を表すか、またはR₂は、-NHR₃(ここで、R₃は1ないし4個の炭素原子のアルキル基を表す。)を表し、

nは2ないし4を表し、

nが2を表すとき、Tは-(CH₂CHR-O)_qCH₂CHR-(ここで、qは0または1を表し、そしてRは、水素原子またはメチル基を表す。)を表し、

nが3を表すとき、Tはグリセリル基を表し、

nが4を表すとき、Tはネオペンタンテトライル基を表し、

40

50

*m*は2または3を表し、

*m*が2を表すとき、*G*は- $(\text{CH}_2\text{CH}_R - \text{O})_r\text{CH}_2\text{CH}_R$ -（ここで、*r*は0ないし3を表し、そして*R*は水素原子またはメチル基を表す。）を表し、そして

*m*が3を表すとき、*G*はグリセリル基を表し、

*R*₁₁は、水素原子、1ないし4個の炭素原子のアルキル基、または一つまたは二つのヒドロキシル基によって置換されるか、一つまたは二つの酸素原子によって中断されるか、または一つのヒドロキシル基によって置換されかつ一つまたは二つの酸素原子によって中断された該アルキル基を表し、

*R*₁₂は- CO - R_{13} {ここで、*R*₁₃は*R*₁₁と同じ意味を有するか、または*R*₁₃は- NHR_{14} （ここで、*R*₁₄は、1ないし4個の炭素原子のアルキル基、一つまたは二つのヒドロキシル基によって置換されるか、1ないし2個の炭素原子のアルコキシ基によって置換された該アルキル基、または一つのヒドロキシル基によってかつ一つの1ないし2個の炭素原子のアルコキシ基によって置換された該アルキル基を表す。）を表す。}を表すか、または

*R*₁₁および*R*₁₂は、一緒になって、- $\text{CO - CH}_2\text{CH}_2 - \text{CO - }$ 、- $\text{CO - CH = CH - CO - }$ または- $(\text{CH}_2)_6 - \text{CO - }$ を表すが、

但し、*R*₁₃が1ないし4個の炭素原子のアルキル基を表わすとき、*R*₁₁は水素原子を表さない。]で表される化合物の安定化有効量

を含む組成物に関する。

【0018】

異なる置換基におけるアルキル基は、線状または分岐であり得る。

1ないし6個の炭素原子のアルキル基についての例は、メチル基、エチル基、プロピル基およびその異性体、ブチル基およびその異性体、ペンチル基およびその異性体、並びにヘキシル基およびその異性体である。

2ないし4個の炭素原子を有するアルケニル基についての例は、エテニル基、プロペニル基、ブテニル基である。

一つまたは二つの酸素原子によって中断された1ないし4個の炭素原子を有するアルキル基についての例は、- $\text{CH}_2 - \text{O - CH}_3$ 、- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O - CH}_3$ 、- $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O - CH}_2 - \text{CH}_3$ 、- $\text{CH}_2 - \text{O - CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O - CH}_3$ または- $\text{CH}_2 - \text{O - CH}_2 - \text{O - CH}_3$ である。

2ないし6個の炭素原子を有するヒドロキシ置換されたアルキル基についての例は、ヒドロキシエチル基、ジヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ジヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ヒドロキシペンチル基またはヒドロキシヘキシル基である。

【0019】

好ましくは、式Iで表される化合物において、*R*₁は、アリル基、メタアリル基、グリシジル基、2,3-ジヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシ-4-オキサペンチル基または- CH_2COOH を表す。

【0020】

好ましくは、式IIで表される化合物において、*R*₂は、メトキシメチル基、2-メトキシエトキシメチル基、2-(2-メトキシエトキシ)エトキシメチル基、- CH_2COCH_3 、- $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCCH}_3$ またはブチルアミノ基を表す。

【0021】

好ましくは、式Vで表される化合物において、*n*は2を表し、*T*は- $(\text{CH}_2\text{CH}_R - \text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_R$ -（ここで、*q*は0を表し、そして*R*は水素原子を表す。）を表す。

【0022】

好ましくは、式VIで表される化合物において、*m*は2を表し、*G*は- $(\text{CH}_2\text{CH}_R - \text{O})_r\text{CH}_2\text{CH}_R$ -（ここで、*r*は0または1を表し、そして*R*は水素原子を表す。）を表す。

【0023】

好ましくは、式Iで表される化合物において、*R*₁₁は、水素原子または*n*-ブチル基を表す。

10

20

30

40

50

す。

【0024】

好ましくは、式Iで表される化合物において、R₁₂は-CO-R₁₃(ここで、R₁₃は、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、メトキシメチル基または2-メトキシエトキシメチル基を表す。)を表すか、またはR₂はN-ブチルカルバモイル基を表す。

【0025】

前記水の量は、全組成物に基づいて、好ましくは0.1重量%ないし99重量%、より好ましくは1重量%ないし40重量%である。

【0026】

前記成分(A)のモノマーは、遊離ラジカル誘発重合を受けることが可能な少なくとも一つの炭素-炭素二重結合を有する。そのようなモノマーは商業上良く知られており、そして広範囲にわたる様々な構造の種類を含む。そのようなモノマーの典型的な例は、不飽和酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸、不飽和エステル、例えばブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、メチルアクリレートおよび酢酸ビニルにより例示されるアクリレートおよびメタクリレート、不飽和アミド、例えばアクリルアミドおよびメタクリルアミド、不飽和ニトリル、例えばアクリロニトリルおよびメタアクリロニトリル、不飽和エーテル、例えばメチルビニルエーテル、および多種のビニルモノマー、例えばビニルピリジン、ジエチルビニルホスホネートおよびナトリウムスチレンスルホネートである。

【0027】

好ましくは、前記モノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、酢酸ビニル、アクリルアミドまたはアクリロニトリル、最も好ましくはアクリル酸、酢酸ビニルまたはアクリロニトリル、最も特にアクリル酸である。

【0028】

前記成分(B)の安定化有效量は、前記成分(A)のモノマーの重量に基づいて、1ないし10000重量ppmである。好ましくは、前記成分(B)の量は、前記成分(A)のモノマーに基づいて、1ないし2000重量ppmである。最も好ましくは、前記成分(B)の量は、前記成分(A)のモノマーに基づいて、1ないし1000重量ppmである。

【0029】

式Iまたは式IIで表される好ましい化合物は、

- (a) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-アリルオキシペリジン、
- (b) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(2-メトキシエトキシ)ペリジン、
- (c) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-グリシジルオキシペリジン、
- (d) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)ペリジン、
- (e) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(2-ヒドロキシ-4-オキサペントキシ)ペリジン、
- (f) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(カルボエトキシメトキシ)ペリジン、
- (g) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(カルボキシメトキシ)ペリジン、
- (h) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル2-メトキシエトキシアセテート、
- (i) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル2-(2-メトキシエトキシ)エトキシアセテート、

10

20

30

40

50

- (j) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメトキシアセテート、
 (k) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメチルスクシネット、
 (l) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルアセトアセテート、
 (m) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルブチルカルバメート、または
 (n) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ホルムアミド、
 (o) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) メトキシアセトアミド、
 (p) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) - 2 - メトキシエトキシアセトアミド、
 (q) 1 - ブチル - 3 - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) 尿素、
 (r) N - ブチル - N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ホルムアミド、
 (s) N - ブチル - N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アセトアミド、
 (t) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) スクシンイミド、
 (u) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) マレイミド、または
 (v) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) カブロラクタム
 である。

【0030】

式 I または式 II で表されるより好ましい化合物は、

- (a) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アリルオキシピペリジン、
 (c) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - グリシジルオキシピペリジン、
 (d) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) ピペリジン、
 (e) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オキサペントキシ) ピペリジン、
 (f) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (カルボエトキシメトキシ) ピペリジン、
 (h) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシアセテート、
 (i) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメトキシアセテート、
 (k) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメチルスクシネット、
 (m) 1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルブチルカルバメート、または
 (n) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ホルムアミド、
 (o) N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) メトキシアセトアミド、

10

20

40

50

(r) N-ブチル-N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)ホルムアミド、または
 (s) N-ブチル-N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)アセトアミド

である。

【0031】

最も好ましいのは式Iまたは式IIで表される以下の化合物である。

- (a) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-アリルオキシピペリジン、
- (d) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(2,3-ジヒドロキシプロポキシ)ピペリジン、
- (e) 1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチル-4-(2-ヒドロキシ-4-オキサペントキシ)ピペリジン、または
- (r) N-ブチル-N-(1-オキシル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)ホルムアミド。

【0032】

本発明はまた、水の存在下で、不飽和酸、不飽和エステル、不飽和アミド、不飽和ニトリル、不飽和エーテル、ビニルピペリジン、ジエチルビニルホスホネートまたはナトリウムスチレンスルホネートである不飽和モノマー(A)の早期重合を防止する方法であって、それらに、式I、II、VまたはVIで表される化合物(B)の安定化有効量を配合することによる方法にも関する。

10

【0033】

前記組成物における定義並びにそれらの好ましいものはまた、早期重合を防止する方法についても適用される。

【0034】

重合防止剤アミド、エーテルまたはエステルは、保護されることとなるモノマー中に、あらゆる慣用の方法によって導入される。それは、所望の適用の点の直ぐ上流に、あらゆる適した手段により添加され得る。加えて、この混合物は、モノマーの流入供給と共にまたは別個の投入点を通して、蒸留系統中に別々に注入され、活性化した防止剤混合物の有効な分布を与え得る。該防止剤は作業の間に徐々に消耗するので、蒸留作業の間にさらなる防止剤を添加することにより、蒸留系中の防止剤エステルの適当な量を維持することが一般に必要である。そのような添加は、連続的な原則で、または、防止剤の濃度が最小の要求水準より上に維持されるためには、蒸留系中に新たな防止剤を断続的に投入することにより行われ得る。

20

【0035】

本発明のニトロキシドは、非常に水相溶性である。様々なエチレン性不飽和モノマーを製造および精製するために必要とされる作業の多くは、該作業工程の一つの間に、いくらかの水の存在を有し得るので、本発明の安定な防止剤が、水相において重合を防止するために十分に水溶性であり、そしてさらに、該防止剤が、全作業を通じた防止保護のために有機モノマー相中へ有意に分配することが可能であることが重要である。望ましくない早期重合は、精製作業を通して限定または軽減されて、精製されたモノマーを製造、貯蔵および輸送するために使用される反応器、タンクおよびパイプが、高分子量ポリマー性材料を有さないままであることを確保しなければならない。本発明のアミド、エーテルまたはエステル防止剤は、このことをもたらすために必要とされる望ましい水相溶特性を有するよう作られる。

30

【0036】

存在する水の量は、安定化される特定のモノマーに依存する。ブチルアクリレートのような水との限定された相溶性のモノマーの場合、含水量は、エステルを飽和するために必要とされる量に依存し、僅か数パーセントである。一方、アクリル酸のような水混和性モノマーでは、可能な水の量は、理論的に遙かにより多い。

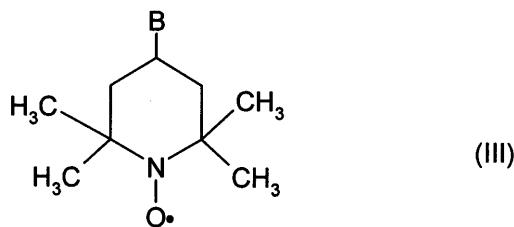
40

【0037】

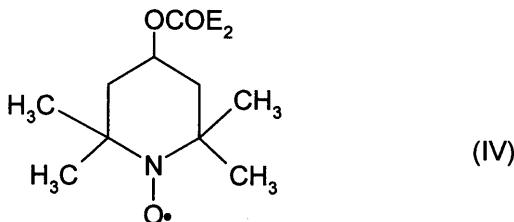
50

本発明はまた、次式 I I I または I V

【化 4】



(III)



(IV)

[式中、

B は、 O E₁ または N E₁₁ E₁₂ を表し、

E₁ は、 一つまたは二つの酸素原子によって中断されるか、二つないし三つのヒドロキシル基によって置換されるか、または該酸素原子によって中断されかつ該ヒドロキシル基によって置換された 2 ないし 6 個の炭素原子のアルキル基を表すか、または E₁ は、カルボキシ基によってまたはアルカリ金属によって置換された 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基、アンモニウム基またはそれらの低級アルキルアンモニウム塩を表すか、または E₁ は、 - COO E (ここで、 E は、メチル基またはエチル基を表す。) によって置換されたアルキル基を表し、そして E₂ は、 - COO - によってまたは - CO - によって中断された 3 ないし 5 個の炭素原子のアルキル基を表すか、または E₂ は - CH₂(OCH₂CH₂)_nOCH₃ (ここで、 n は 1 ないし 4 を表す。) を表すか、または E₂ は、 - NH E₃ (ここで、 E₃ は 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基を表す。) を表し、

E₁₁ は、水素原子または 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基を表し、そして

E₁₂ は - CO - E₁₃ {ここで、 E₁₃ は、一つまたは二つの酸素原子によって中断されるところの 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基を表すか、または E₁₃ は - NH E₁₄ (ここで、 E₁₄ は 1 ないし 4 個の炭素原子のアルキル基を表す。) を表す。} を表すが、

但し、 E₁ は 2 , 3 - ジヒドロキシプロピル基を表さない。] で表される化合物にも関する。

【0038】

好ましい化合物は、式中、 E₁ は、 2 - ヒドロキシ - 4 - オキサペンチル基または - CH₂COOH を表すものである。

他の好ましい化合物は、式中、 E₁₁ は、水素原子またはブチル基を表し、 E₁₃ は、メトキシメチル基または 2 - メトキシエトキシメチル基を表し、または E₁₂ は N - ブチルカルバモイル基を表すものである。

【0039】

同様に好ましい化合物は、式中、 E₂ は、メトキシメチル基、 2 - メトキシエトキシメチル基、 2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシメチル基、 - CH₂COCH₃ 、 - CH₂CH₂COOCCH₃ またはブチルアミノ基を表すものである。

【0040】

特に好ましい化合物は、

1 - オキシリル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オキサペントイキシ) ピペリジン、

1 - オキシリル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (カルボキシメトイキシ) ピペリジン

10

20

30

40

50

、
1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル 2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシアセテート、

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメトキシアセテート

、
1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメチルスクシネート

、
N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) メトキシアセトアミド、

N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) - 2 - メトキシエトキシアセトアミド、または

1 - ブチル - 3 - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) 尿素

である。

【 0 0 4 1 】

本発明のさらなる目的は、不飽和モノマーの早期重合を防止するための式 I 、 II 、 V 、 VI で表される化合物の使用である。

【 0 0 4 2 】

式 I 、 II 、 III 、 IV 、 V および VI で表される化合物は、有機化学の標準の方法で生成することができる。中間体は部分的に市販で入手可能である。

20

【 0 0 4 3 】

以下の実施例は、本発明を説明することを意味する。

実施例 1

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - アリルオキシピペリジン

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 30 . 0 g (0 . 17 mol) 、アリルブロマイド 29 . 0 g (0 . 24 mol) 、テトラブチルアンモニウムブロマイド 2 . 6 g (8 mmol) 、 50 % 水酸化ナトリウム水溶液 100 mL およびトルエン 30 mL からなる激しく攪拌した二相溶液を、 70 °C に 90 分間加熱した。混合物を、トルエン 100 mL と、ヘプタン 100 mL と、水 200 mLとの間で分配した。有機相を、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、そして濃縮して、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として標題化合物が生じた。

30

【 0 0 4 4 】

実施例 2

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 - メトキシエトキシ) ピペリジン

標題化合物を、実施例 1 において記載したのと同じ手順を使用し、またアリルブロマイドの代わりに、 2 - ブロモエチルメチルエーテルを使用して合成した。生成物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【 0 0 4 5 】

実施例 3

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - グリシジルオキシピペリジン

40

標題化合物を、実施例 1 において記載したのと同じ一般の手順を使用し、またアリルブロマイドの代わりに、エピクロロヒドリンを使用して合成した。生成物は、カラムクロマトグラフィー後、低融点赤色固体として単離した。

【 0 0 4 6 】

実施例 4

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 , 3 - ジヒドロキシプロポキシ) ピペリジン

実施例 3 の化合物 1 . 0 g を、 110 °C で、 5 % 水酸化ナトリウム 50 mL 中で、 6 時間加熱した。混合物を酢酸エチルで抽出し、そして有機抽出液を乾燥および濃縮した。標題

50

化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【0047】

実施例5

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (2 - ヒドロキシ - 4 - オキサペントキシ) ピペリジン

実施例3の化合物1.0 gを、60で、メタノール50 mL中のナトリウムメトキシド0.25 gからなる溶液中で、6時間加熱した。反応混合物を、その後、水と酢酸との間で分配した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【0048】

実施例6

10

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (カルボエトキシメトキシ) ピペリジン

水素化ナトリウム0.48 g (20 mmol)を、無水テトラヒドロフラン25 mL中の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3.0 g (17 mmol)からなる溶液に添加した。反応混合物を、窒素のブランケット下で、1時間攪拌した。混合物を0に冷却し、そしてエチルプロモアセテート2.9 g (17 mmol)を滴下添加した。該添加が完了した後、反応物をさらに30分間攪拌し、その時間の間に、白色沈殿物が形成した。混合物を濾過し、そして溶媒を減圧下で除去した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、オレンジ色固体として単離し、そして41~43で融解した。

20

【0049】

実施例7

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル - 4 - (カルボキシメトキシ) ピペリジン

実施例6の化合物1.0 g (39 mmol)を、1:1の水 / メタノール20 mL中の水酸化ナトリウム0.2 gからなる溶液に添加した。混合物を1時間攪拌し、1%塩化水素水溶液で注意深く酸性化し、そしてその後、酢酸エチルで抽出した。有機抽出液を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、そしてその後、濃縮して、オレンジ色固体として標題化合物を得た。

【0050】

実施例8

30

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル2 - メトキシエトキシアセテート

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34.4グラム、メチル2 - メトキシエトキシアセテート29.6グラムおよびヘプタン300 mLを、機械式攪拌機、ディーン - スタークトラップおよび冷却器を備えた500 mL三首丸底フラスコに移した。痕跡量の水を、共沸蒸留により除去した。テライソプロピルオルトチタナート0.25 mLを、反応混合物に添加した。反応混合物を6時間還流し、そして遊離したメタノールをディーン - スタークトラップ中に収集した。反応混合物を冷却させ、そしてその後、酢酸エチル300 mLと水300 mLとの間で分配した。相を分離し、そして有機相を水で洗浄し、そして無水硫酸マグネシウム上で乾燥した。溶媒の蒸発で、標題化合物が赤色油状物として残った。

40

【0051】

実施例9

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシアセテート

標題化合物を、実施例8において記載したのと同じ手順を使用し、またメチル2 - メトキシエトキシアセテートの代わりに、メチル2 - (2 - メトキシエトキシ) エトキシアセテートを使用して合成した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【0052】

50

実施例 10

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメトキシアセテート標題化合物を、実施例 8 において記載したのと同じ手順を使用し、またメチル 2 - メトキシエトキシアセテートの代わりに、メチルメトキシアセテートを使用して合成した。標題化合物は、ヘプタンからの結晶化により、オレンジ色固体として単離し、また 103 で融解した。

【0053】

実施例 11

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルメチルスクシネート 10 ヘプタン 60 mL 中の 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 6.0 g (35 mmol) およびジメチルスクシネート 11.4 g (78 mmol) からなる溶液を還流させた。テトライソプロピルオルトチタナート 0.05 mL を添加し、そして反応混合物を、蒸発したメタノールをディーン - スタークトラップ中に捕捉しながら 16 時間還流した。反応混合物をその後濃縮し、そして標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離し、また 76 で融解した。

【0054】

実施例 12

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルアセトアセテート 標題化合物を、実施例 11 において記載したのと同じ手順を使用するが、ジメチルスクシネートの代わりに、メチルアセトアセテートを使用して合成した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。 20

【0055】

実施例 13

1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イルブチルカルバメートジ - n - ブチル錫ジラウレート 0.1 g を、四塩化炭素 10 mL 中の 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 1.0 g (5.8 mmol) およびブチルイソシアナート 0.58 g (5.8 mmol) からなる溶液に添加した。4 時間、周囲温度での攪拌後、溶液を濃縮し、そして標題化合物を、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【0056】

実施例 14

N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ホルムアミド

標題化合物を、E. J. ブリートストラ等、Macromolecules, 1990, 23, 946 の手順に従って生成した。

【0057】

実施例 15

N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) オクタンアミド

メチレンクロライド 10 mL 中の 1 - オキシル - 4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1.0 g およびトリエチルアミン 0.65 g からなる攪拌した 0 の溶液に、メチレンクロライド 5 mL 中のオクタノイルクロライド 0.95 g からなる溶液を滴下添加した。添加が完了した後、反応混合物を周囲温度に昇温させた。さらに 2 時間後、反応混合物を 1% 水酸化ナトリウム水溶液および最後に水で洗浄した。有機相を無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、そして濃縮した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。 40

【0058】

実施例 16

N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) メトキシアセトアミド

10

20

30

40

50

標題化合物を、実施例 15において記載したのと同じ一般的な手順を使用し、またオクタノイルクロライドの代わりに、メトキシアセチルクロライドを使用して合成した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、オレンジ色固体として単離し、また 124~125 で融解した。

【0059】

実施例 17

N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) - 2 - メトキシエトキシアセトアミド

標題化合物を、実施例 15において記載したのと同じ一般的な手順を使用し、またオクタノイルクロライドの代わりに、メトキシエトキシアセチルクロライドを使用して合成した。標題化合物は、カラムクロマトグラフィー後、赤色油状物として単離した。

【0060】

実施例 18

1 - ブチル - 3 - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) 尿素

乾燥トルエン 75 mL 中の 1 - オキシル - 4 - アミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 1.0 g からなる攪拌した溶液に、ブチルイソシアナート 0.65 mL を滴下添加した。反応混合物を 16 時間攪拌した。溶液をその後濃縮して、標題化合物が赤色油状物として生じた。

【0061】

実施例 19

N - ブチル - N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) ホルムアミド

耐圧反応器を、4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - ピペリジン 10 g およびエチルホルメート 100 mL で満たし、そしてその後、窒素でバージした。該反応器を、100 の油浴中に 3 時間浸漬した。24 psi の最大圧力を観察した。生じたエタノールおよび未反応エチルホルメートを、真空下で蒸留除去した。

中間体 N - ホルミルアミン生成物を、その後、以下に見られるように対応するニトロキシドに酸化した。

メチレンクロライド 200 mL 中の中間体 N - ホルミルアミン 20 g およびモリブデントリオキシド 0.3 g からなる還流溶液に、70 % 第三ブチルヒドロペルオキシド水溶液 60 mL を、10 mL づつ 6 時間にわたり添加した。該モリブデン触媒を、その後、濾過により除去した。濾液を水で洗浄し、無水硫酸マグネシウム上で乾燥し、濾過し、そして濃縮して、標題化合物がオレンジ色固体として生じ、77~79 で融解した。

【0062】

実施例 20

N - ブチル - N - (1 - オキシル - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アセトアミド

ジエチルエーテル 500 mL 中の 4 - ブチルアミノ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン 95 g からなる攪拌した溶液に、無水酢酸 50 mL を滴下添加した。該添加が完了した後、反応混合物を 0 で 1 時間、そしてその後、20 で 3 時間攪拌した。生じた沈殿物を濾過により収集し、そしてジエチルエーテルで、全てのオレンジ色が除去されるまで洗浄した。遊離アミン中間体を、水酸化ナトリウム水溶液とエーテルとの間で固形分を分配することにより単離した。

中間体 N - アセチルアミン生成物を、その後、以下のように対応するニトロキシドに酸化した。

メタノール 25 mL 中の N - ブチル - N - (2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニ - 4 - イル) アセトアミド 13.3 g、ナトリウムタンゲステン - ジヒドレート 0.075 g およびエチレンジアミン四酢酸 0.075 g からなる攪拌した 50 の溶液に、3 時間にわたり、30 % 過酸化水素水溶液 35 mL を添加した。該添加が完了した後、反応混合

10

20

30

40

50

物をさらに2時間攪拌した。該反応混合物を、その後、ジエチルエーテルと水との間で分配した。有機相を、水、1%塩化水素水溶液およびその後水で洗浄した。無水硫酸マグネシウム上で乾燥しそして濃縮した後、標題化合物を赤色固形物として得た。ヘキサンからの結晶化後、該化合物は84~85で融解した。

【0063】

実施例21

N-(1-オキシリ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)カプロラクタム

この化合物を、合衆国特許第4,472,547号の実施例14の方法により生成した。

【0064】

実施例においては、二つの異なる試験方法を用いて、防止剤としての前記ニトロキシドエステルの有効性を決定した。該方法は、精製作業の異なる面を模倣するために選択した。

【0065】

方法1

アクリル酸を蒸留して、存在するあらゆる貯蔵安定剤を除去する。貯蔵安定剤溶液(1.5mg/mL)を、プロピオン酸中で調製する。この貯蔵溶液を蒸留したアクリル酸に添加して、全安定剤5ppmを有する試験溶液を得る。この試験溶液の一部を、その後、三つの別個の反応チューブ中に入れる。各々のチューブを、ガス混合物(窒素中の0.65%酸素)で10分間バージする。該チューブをその後密封し、そして110の油浴中に置く。該チューブを、目視可能なポリマー形成の出現を沈殿として観察するまで監視する。不良時間は、少なくとも三つのチューブの平均として報告する。

【0066】

方法2

試験溶液を、貯蔵安定剤溶液を0.75mg/mLで調製して、全安定剤2.5ppmを有する試験溶液を与えることを除いて、方法1におけるように調製する。該試験溶液の一部(1mL)を三つの別個の反応チューブ中に入れる。各々のチューブに、トルエン0.5mLおよび蒸留水0.5mLを添加する。各々のチューブを方法1において記載したようにバージし、そしてその後密封する。該チューブを90の油浴中に置き、そして目視可能なポリマーを沈殿として観察するまで加熱する。不良時間は、少なくとも三つのチューブの平均として報告する。

【0067】

実施例22

方法1の手順に従うと、水混和性ニトロキシドおよび疎水性ニトロキシドの各々は、水の存在しないそのままのアクリル酸中で同様に働くことが見られた。

【表1】

表1

そのままのアクリル酸の安定化

<u>実施例の化合物*</u> <u>(5重量ppm)</u>	<u>重合の開始までの時間</u> <u>(分)</u>
無し	5
A	220
実施例8	220

*Aは、ビス(1-オキシリ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケートを表す。

該ニトロキシド化合物の各々は、そのままのアクリル酸にほぼ同じ安定化効力を与えた。

10

20

30

40

50

【0068】

実施例23

水がアクリル酸中に存在する方法2の手順に従うと、表2に見られるように、疎水性ニトロキシドと比較した本発明の式Iまたは式IIで表される水相溶性ニトロキシドの優秀な安定化性能において明らかな差異があった。

【表2】

表2
水性アクリル酸の安定化

10

<u>実施例の化合物*</u> <u>(5重量ppm)</u>	<u>重合の開始までの時間</u> <u>(分)</u>	
無し	30	
A	240	
B	130	
実施例1	250	
実施例2	350	
実施例3	490	20
実施例4	320	
実施例5	350	
実施例6	400	
実施例7	230	
実施例8	325	
実施例9	520	
実施例10	645	
実施例11	600	
実施例13	410	30

*Aは、ビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケートを表す。

Bは、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イルオクタノエートを表す。

【0069】

実施例24

方法1の手順に従い、実施例14ないし21のアミドを試験した。水混和性ニトロキシドおよび疎水性ニトロキシドの各々は、水の存在しないそのままのアクリル酸中で同様に働くことが見られた。

【表3】

40

表3そのままのアクリル酸の安定化

<u>実施例の化合物*</u> <u>(5重量ppm)</u>	<u>重合の開始までの時間</u> <u>(分)</u>	
無し	8	
A	147	
実施例16	165	10
実施例19	109	

*Aは、ビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケートを表す。

該ニトロキシド化合物の各々は、そのままのアクリル酸にほぼ同じ安定化効力を与えた。

【0070】

実施例25

水がアクリル酸中に存在する方法2の手順に従うと、表4に見られるように、疎水性ニトロキシドと比較した本発明の式Iで表される水相溶性ニトロキシドの優秀な安定化性能において明らかな差異があった。

【表4】

表4水性アクリル酸の安定化

<u>実施例の化合物*</u> <u>(2.5重量ppm)</u>	<u>重合の開始までの時間</u> <u>(分)</u>	
無し	29	30
A	241	
実施例14	498	
実施例15	280	
実施例16	418	
実施例19	503	

*Aは、ビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)セバケートを表す。

【0071】

実施例26

水がアクリル酸中に存在する方法2の手順に従うと、表5に見られるように、疎水性ニトロキシドBと比較した本発明の式Iで表される水相溶性ニトロキシドの優秀な安定化性能において明らかな差異があった。

【表5】

10

20

30

40

表5
水性アクリル酸の安定化

<u>実施例の化合物*</u> <u>(2. 5重量ppm)</u>	<u>重合の開始までの時間</u> <u>(分)</u>	
無し	30	
B	70	
実施例21	365	10
実施例19	500	

*Bは、N-(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニ-4-イル)デシルスクシンイミドを表す。

フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
C 07C 233/09 (2006.01) C 07C 233/09 Z
C 07C 253/32 (2006.01) C 07C 253/32
C 07C 255/08 (2006.01) C 07C 255/08
C 07D 211/94 (2006.01) C 07D 211/94
- (72)発明者 クンケル グレン トーマス
アメリカ合衆国 コネチカット 06903 - 3827 スタンフォード マリブ ロード 65
(72)発明者 グランデ マシュー エドワード
アメリカ合衆国 コネチカット 06811 ダンブリー コンテンポラリー ドライブ 16
(72)発明者 セルツァー レイモンド
アメリカ合衆国 ニューヨーク 10956 - 2539 ニュー シティ アンガス レーン 1
1
(72)発明者 トンプソン トーマス フレンド
アメリカ合衆国 ニューヨーク 10930 ハイランド ミルズ エーコーン コート 5
- 審査官 神野 将志
- (56)参考文献 特表2002 - 510297 (JP, A)
特開平04 - 233907 (JP, A)
特開平11 - 302223 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 51/50、67/62、231/22、253/32