

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4252131号
(P4252131)

(45) 発行日 平成21年4月8日 (2009.4.8)

(24) 登録日 平成21年1月30日 (2009.1.30)

(51) Int.Cl. F I

C O 7 C 69/54 (2006.01)
B O 1 J 23/04 (2006.01)
B O 1 J 27/232 (2006.01)
B O 1 J 31/02 (2006.01)
C O 7 C 67/03 (2006.01)

C O 7 C 69/54 Z
B O 1 J 23/04 X
B O 1 J 27/232 X
B O 1 J 31/02 1 O 1 X
C O 7 C 67/03

請求項の数 4 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-242889	(73) 特許権者	590002035
(22) 出願日	平成10年8月28日 (1998.8.28)		ローム アンド ハース カンパニー
(65) 公開番号	特開平11-171831		ROHM AND HAAS COMPA NY
(43) 公開日	平成11年6月29日 (1999.6.29)		アメリカ合衆国 1 9 1 0 6 - 2 3 9 9
審査請求日	平成17年8月18日 (2005.8.18)		ペンシルバニア州 フィラデルフィア, イ ンディペンデンス モール ウェスト 1 O O
(31) 優先権主張番号	60/057283	(74) 代理人	110000589
(32) 優先日	平成9年8月29日 (1997.8.29)		特許業務法人センダ国際特許事務所
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100117570
(31) 優先権主張番号	09/133144		弁理士 近藤 実
(32) 優先日	平成10年8月12日 (1998.8.12)	(74) 代理人	100101281
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステル交換方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

- a) 以下の成分を混合して反応混合物を形成する工程、
- 1) ヒドロキシエチルエチレン尿素、エトキシ化セチル - ステアリル アルコール、エトキシ化ラウリル - ミリスチル アルコール、ジシクロペンテニルオキシエチルアルコール、およびヒドロキシエチルオキサゾリジンからなる群から選択されるアルコール、
 - 2) アルコール投入量に基づいて 1 0 から 1 0 , 0 0 0 p p m の、4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、4 - メタクリロイルオキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンからなる群から選択される少なくとも 1 種の禁止剤、
 - 3) アルコールとメチルメタクリレートのモル比が 1 : 1 から 1 : 2 0 である量のメチルメタクリレート、および
 - 4) ジブチルチンオキサイド、アルキル (メタ) アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンオキサイドとの反応生成物、ジブチルチンジメトキシド、アルキル (メタ) アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンジメトキシドとの反応生成物、メタノール性マグネシウムメチレート、リチウム、炭酸リチウム、および水酸化リチウムからなる群から選択される触媒、0 . 1 から 1 0 モル %

- b) アルコールとメチルメタクリレートとを、70 から 125 の温度、400 mmHg から 760 mmHg の圧力で反応させる工程、
- c) メチルメタクリレートとメタノールの混合物を共沸除去することにより粗生成物を生成する工程、
- d) 水を加えて触媒をリサイクルすることができるようにする任意の工程、
- e) メチルメタクリレートのリサイクルする任意の工程、および
- f) 粗生成物を蒸留する任意の工程
- を含む、メタクリレートモノマーを調製する方法。

【請求項2】

- a) 禁止剤の量がアルコール投入量に基づいて100から5,000 ppmであり、
- b) アルコールのメチルメタクリレートに対するモル比が1:1から1:15であり、
および、
- c) 触媒の量が0.5から7モル%である、
- 請求項1記載の方法。

【請求項3】

- a) 禁止剤の量がアルコール投入量に基づいて200から3,000 ppmであり、
- b) アルコールのメチルメタクリレートに対するモル比が1:1.2から1:10であり、
- c) 触媒の量が1から5モル%であり、および、
- d) 反応が100 - 120で行われる、
- 請求項1記載の方法。

【請求項4】

触媒が水酸化リチウムである請求項3記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明はモノマーの調製方法に関し、より詳細には本発明はモノマーを調製するためのエステル交換方法に関する。

【0002】

ポリマーを調製するために有用な多くの市販のモノマーがある。モノマーは種々の方法により調製される。種々のモノマーを製造することができる1つの製造方法に対するニーズがある。

米国特許第4,097,677号は、ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレートの製造方法を開示する。開示された方法では、硫酸やp-トルエンスルホン酸のような酸触媒を使用し、直接エステル化反応を触媒している。

米国特許第4,777,265号は、メタクリロイルオキシエチルエチレン尿素の製造方法を開示する。開示された方法は、鉄、亜鉛、チタン、ジルコニウムのような金属のキレート触媒として使用する。チタンアルコレートも触媒として開示されている。

【0003】

先行文献の開示にも拘わらず、種々のモノマーを製造することができる1つの製造方法に対するニーズが引き続き存在している。

本発明者は、所定の触媒を、所定のモル比、条件において使用することにより、種々のモノマーを製造することができることを見いだした。

【0004】

本発明は、

- a) 以下の成分を混合して反応混合物を形成する工程、
- 1) ヒドロキシエチルエチレン尿素、エトキシ化セチル-ステアリルアルコール、エトキシ化ラウリル-ミリスチルアルコール、ジシクロペンテニルオキシエチルアルコール、およびヒドロキシエチルオキサゾリジンからなる群から選択されるアルコール、
- 2) アルコール投入量に基づいて10から10,000 ppmの、ジエチルヒドロキシルアミン、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、フェノチアジン、4-ヒドロキシ

- 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンからなる群から選択される少なくとも 1 種の禁止剤、

3) アルコールとメチルメタクリレートのモル比が 1 : 1 から 1 : 20 である量のメチルメタクリレート、および

4) ジブチルチンオキサイド; アルキル (メタ) アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンオキサイドとの反応生成物; ジブチルチンジメトキシド; アルキル (メタ) アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンジメトキシドとの反応生成物; メタノール性マグネシウムメチレート; リチウム; 炭酸リチウム; および水酸化リチウムからなる群から選択される触媒、0.1 から 10 モル%

b) アルコールとメチルメタクリレートを、60 から 140 の温度、400 mmHg から 760 mmHg の圧力で反応させる工程、

c) メチルメタクリレートとメタノールの混合物を共沸除去することにより粗生成物を生成する工程、

d) 水を加えて触媒をリサイクルすることができるようにする任意の工程、

e) メチルメタクリレートをリサイクルする任意の工程、および

f) 粗生成物を蒸留する任意の工程

を含む、方法に関する。

【0005】

本発明者は、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンは、モノマーの所望でない重合を禁止するために効果的であることを見いだした。本発明者はさらに、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンから選択される少なくとも 1 種の化合物をモノマーと混合することによる、製造又は貯蔵に間におけるモノマーの所望でない重合を禁止する方法に関する。

【0006】

本発明者はさらに、N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素、エトキシ化セチル - ステアリル メタクリレート、エトキシ化ラウリル - ミリスチル メタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル メタクリレート、およびオキサゾリジニルエチル メタクリレートから選択される少なくとも 1 種のモノマーと、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンから選択される少なくとも 1 種の化合物を含む、安定なモノマー組成物を見いだした。

【0007】

本発明の方法は以下のモノマーを製造することが可能である：N - (2 - メタクリロイルオキシエチル) エチレン尿素、エトキシ化セチル - ステアリル メタクリレート、エトキシ化ラウリル - ミリスチル メタクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル メタクリレート、およびオキサゾリジニルエチル メタクリレート。

【0008】

本発明の方法においては、ヒドロキシエチルエチレン尿素、エトキシ化セチル - ステアリル アルコール、エトキシ化ラウリル - ミリスチル アルコール、ジシクロペンテニルオキシエチル アルコール、およびヒドロキシエチルオキサゾリジンから選択される出発物質をメチル (メタ) アクリレートと反応容器中で混合する。アルコールのメチルメタクリレートに対するモル比は、典型的には 1 : 1 から 1 : 20、好ましくは 1 : 1 から 1 : 15、より好ましくは 1 : 1.2 から 1 : 10 である。

【0009】

本発明の方法では、O l d e r s h a w蒸留カラムを使用することができる。適当なO l d e r s h a wカラムには、10段の直径1インチ(2.54cm)のカラム、5段の直径1インチのカラム、10段の直径0.5インチ(1.27cm)のカラム、および32トレイのカラムがある。

【0010】

ジエチルヒドロキシルアミン、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、フェノチアジン、4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、4-メタクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルN-ヒドロキシピペリジン、およびそれらの混合物から選択される少なくとも1種の禁止剤が反応容器に投入される。反応容器に投入される禁止剤の量は典型的には、アルコール投入量に基づいて10から10,000ppmであり、好ましくは100から5,000ppmであり、より好ましくは200から3,000ppmである。

10

【0011】

ジブチルチンオキサイド；アルキル(メタ)アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンオキサイドとの反応生成物；ジブチルチンジメトキシド；アルキル(メタ)アクリレートと種々のアルコールとのエステル交換における成分とジブチルチンジメトキシドとの反応生成物；メタノール性マグネシウムメチレート；リチウム；炭酸リチウム；および水酸化リチウムから選択される触媒が反応容器に加えられる。水酸化リチウムが好ましい。反応容器に加えられる触媒の量は、典型的には0.1から10モル%であり、好ましくは0.5から7モル%であり、より好ましくは1から5モル%である。

20

【0012】

本発明の方法は、60 から140 の範囲の反応温度で行われる。本発明の方法は、70 から125 の範囲の反応温度で行われることが好ましい。本発明の方法は、100 から120 の範囲の反応温度で行われることがより好ましい。

本発明の方法は、760mmHgないし減圧または加圧下で行うことができる。本発明の方法は、400mmHgから760mmHgで行うことが好ましい。

【0013】

本明細書においては、以下の略号が使用される。

30

H E E U = ヒドロキシエチルエチレン尿素；M M A = メチルメタクリレート；M A A = メタクリル酸；H g = 水銀；M E H Q = p-メトキシフェノール；D I = 脱イオン水；P T Z = フェノチアジン；G L C = 気液クロマトグラフィー；= 摂氏；N₂ = 窒素；O₂ = 酸素；(メタ)アクリレート = メタクリレートおよびアクリレート；c c = 立方センチメートル；c m = センチメートル；D E H A = ジエチルヒドロキシルアミン；h r . = 時間；m m = ミリメートル；m l . = ミリリットル；m i n . = 分；p p m = 百万分率；M E E U = N-(2-メタクリロイルオキシエチル)エチレン尿素；M E M E U = N-(2-メタクリロイルオキシエチル)-N'-(メタクリロイル)エチレン尿素；E 2 0 C S A = エトキシル化セチル-ステアリルアルコール；E 2 0 C S M A = エトキシル化セチル-ステアリルメタクリレート；E 2 3 L M A = エトキシル化ラウリル-ミリスチルアルコール；E 2 3 L M M A = エトキシル化ラウリル-ミリスチルメタクリレート；D C P O E A = ジシクロペンテニルオキシエチルアルコール；D C P O E M = ジシクロペンテニルオキシエチルメタクリレート；H E O X = ヒドロキシエチルオキサゾリジン；O X E M A = オキサゾリジニルエチルメタクリレート；I P O X = 2-イソプロピル-3-ヒドロキシエチル-オキサゾリジン；D B E = 2塩基性エステル；H P L C = 定量高速液体クロマトグラフィー。

40

【0014】

実施例1：M E E U / 水

130.2g(1.0モル)のH E E U、353.9g(3.54モル)のM M A、および0.2g(0.0016モル)の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペ

50

リジニルフリーラジカルの混合物を、温度計、メカニカルスターラー、8%酸素-92%窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径1インチの10段Oldershawカラムを備えた1リットルの4つ口フラスコに投入した。系から脱水する間、混合物は攪拌され、8%酸素-92%窒素で3-4ml./分の流量でスパージされ、減圧(600mmHg)下で、30分、還流に加熱され、MMA-水共沸物を除去した。カラム頂部の温度は91.7から94.5であり、ポット内部の温度は94であった。系の脱水が終了したら、溶液を70に冷却し、8.32g(0.0334モル)のジブチルチンオキサイドと2.0g(0.02モル)のMMAを加えた。混合物を攪拌し、8%酸素-92%窒素で3.8-4ml./分の流量でスパージしながら、減圧(600mmHg)下で、4時間、還流に加熱し、MMA-メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物のMMA-メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は60.3から94.3であり、ポット内部の温度は94から111であった。HEEUのMEEUへの転化率は反応メタノール-MMA共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、102.9%と測定された。反応混合物のHPLC分析によれば、黄色液体(311.2g)の成分は、MEEU57.2重量%、MMA31.9重量%、HEEU0.99重量%、MEMEU4.82重量%であった。MMA中にMEEUを含む反応混合物303.2gの混合物を温度計、メカニカルスターラー、目盛り付き添加漏斗、8%酸素-92%窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径1インチの10段Oldershawカラムを備えた1リットルの4つ口フラスコに投入した。混合物を攪拌しながら、8%酸素-92%窒素で10ml./分の流量でスパージし、減圧(250mmHg)下で、35分、還流に加熱され、MMA-水共沸物を除去した。MMA-水の共沸除去の最初の24分間に、212.9g(11.8モル)の水を目盛り付き添加漏斗から混合物に加えた。系からMMAを除去している間、カラム頂部の温度は51.6から70.0であり、ポット内部の温度は61.0から75.0であった。MMA除去が終了したら、系を冷却し、デカントし、濾紙を通して真空濾過した。濾液のHPLC分析によれば、黄色生成物(368.2g)の成分は、MEEU46.3重量%、MMA0.06重量%、HEEU0.77重量%、MAA0.16重量%、MEMEU3.9重量%であった。カールフィッシャー分析によれば、生成物は47.6重量%の水を含んでいた。

【0015】

実施例2：MMA中のHEEUプロセスリサイクル触媒の単離およびMEEU/水の調製における使用

実施例1におけるフィルターケーキと反応混合物のデカンテーションからの水湿潤固体、300.15g(3.0モル)のMMA、および0.198g(0.0015モル)の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、実施例1のようにセットされた反応器に投入した。混合物は攪拌され、8%酸素-92%窒素で3.5-4ml./分の流量でスパージされ、減圧(600mmHg)下で、32分、還流に加熱され、MMA-水共沸物を除去した。系からの水の除去の間、カラム頂部の温度は77.8から93.9であり、ポット内部の温度は93.0から94.0であった。系の脱水が終了したら、溶液を70に冷却した。混合物(256.7g)はMMA中にリサイクルされたスズ(Sn)含有触媒および4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカルを含み、これに130.0g(1.0モル)のHEEUを加えた。混合物を攪拌し、8%酸素-92%窒素で3.8-4.2ml./分の流量でスパージしながら、減圧(600mmHg)下で、4時間25分、還流に加熱し、MMA-メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物のMMA-メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は60.2から92.6であり、ポット内部の温度は95から114であった。HEEUのMEEUへの転化率は反応メタノール-MMA共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有

率の測定に基づいて、98.7%と測定された。HPLC分析によれば、反応混合物の液体(305.5g)の成分は、MEEU 59.8重量%、MAA 0.78重量%、MMA 30.8重量%、HEEU 1.07重量%、MEMEU 3.5重量%であった。MMA中にMEEUを含む反応混合物301.5gの混合物を温度計、メカニカルスターラー、目盛り付き添加漏斗、8%酸素-92%窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径1インチの10段Oldershawカラムを備えた1リットルの4つ口フラスコに投入した。混合物を攪拌しながら、8%酸素-92%窒素で10-12.5ml/分の流量でスパージし、減圧(250mmHg)下で、39分、還流に加熱し、MMA-水共沸物を除去した。MMA-水の共沸除去の最初の28分間に、216.0g(12.0モル)の水を目盛り付き添加漏斗から混合物に加えた。系からMMAを除去している間、カラム頂部の温度は52.9から70.7であり、ポット内部の温度は62.0から73.0であった。MMA除去が終了したら、系を冷却し、デカントし、濾紙を通して真空濾過した。濾液のHPLC分析によれば、生成物(374.3g)の成分は、MEEU 47.4重量%、HEEU 0.72重量%、MAA 0.29重量%、MEMEU 2.8重量%であり、MMAは検出できなかった。カールフィッシャー分析によれば、生成物は48.8重量%の水を含んでいた。

【0016】

実施例3：MEEU/水

HEEU 130.3g(1.0モル)、MMA 305.9g(3.06モル)、および0.2g(0.0016モル)の4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、実施例1のようにセットされた反応器に投入した。系からの脱水の間、混合物は攪拌され、8%酸素-92%窒素で2-8ml/分の流量でスパージされ、減圧(700mmHg)下で、21分、還流に加熱され、MMA-水共沸物を除去した。カラム頂部の温度は83から99.8であり、ポット内部の温度は100であった。系の脱水が終了したら、溶液を70に冷却し、9.85g(0.0334モル)のジブチルチンジメトキシドと17.6g(0.175モル)のMMAを加えた。混合物を攪拌し、8%酸素-92%窒素で2-3ml/分の流量でスパージしながら、減圧(700mmHg)下で、1時間55分、還流に加熱し、MMA-メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物のMMA-メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は64から99.1であり、ポット内部の温度は99から115であった。HEEUのMEEUへの転化率は反応メタノール-MMA共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、99.9%と測定された。HPLC分析によれば、反応混合物の黄色液体(320.1g)の成分は、MEEU 47.7重量%、MMA 27.7重量%、HEEU 1.0重量%、MEMEU 2.1重量%であった。MMA中のMEEUと20.0gの水(1.11モル)を含む反応混合物319.7gの混合物を温度計、メカニカルスターラー、目盛り付き添加漏斗、8%酸素-92%窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径1インチの10段Oldershawカラムを備えた1リットルの4つ口フラスコに投入した。混合物を攪拌しながら、8%酸素-92%窒素で12ml/分の流量でスパージし、減圧(250mmHg)下で、39分、還流に加熱し、MMA-水共沸物を除去した。MMA-水の共沸除去の最初の24分間に、196g(10.9モル)の水を目盛り付き添加漏斗から混合物に加えた。系からMMAを除去している間、カラム頂部の温度は54.2から72.6であり、ポット内部の温度は60から73であった。MMA除去が終了したら、系を冷却し、デカントし、濾紙を通して真空濾過した。濾液のHPLC分析によれば、黄色生成物(365.1g)の成分は、MEEU 39.4重量%、HEEU 0.9重量%、MAA 0.02重量%、MEMEU 1.6重量%であり、MMAは検出できなかった。カールフィッシャー分析によれば、生成物は48.3重量%の水を含んでいた。

【0017】

実施例 4 : MMA 中の HEEU プロセスリサイクル触媒の単離および MEEU / 水の調製における使用

実施例 3 におけるフィルターケーキと反応混合物のデカンテーションからの水湿潤固体、315.1 g (3.15 モル) の MMA、および 0.198 g (0.0015 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、実施例 1 のようにセットされた反応器に投入した。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 2.8 - 3.0 ml / 分の流量でスパージされ、減圧 (700 mmHg) 下で、31 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。系からの水の除去の間、カラム頂部の温度は 78.7 から 99.6 であり、ポット内部の温度は 93.0 から 99.0 であった。系の脱水が終了したら、溶液を周囲温度に冷却した。混合物に 69.2 g (0.692 モル) の MMA を加え、攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 3.0 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧 (700 mmHg) 下で、39 分、還流に加熱し、MMA - 水反応共沸物を除去した。系からの水の除去の間、カラム頂部の温度は 91.1 から 99.2 であり、ポット内部の温度は 99.0 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 63.0 に冷却した。混合物は MMA 中にリサイクルされたスズ (Sn) 含有触媒および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルを含み、これに 130.1 g (1.0 モル) の HEEU を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 3.0 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧 (700 mmHg) 下で、4 時間 30 分、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 64.2 から 99.3 であり、ポット内部の温度は 100 から 117 であった。HEEU の MEEU への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、96.6 % と測定された。HPLC 分析によれば、反応混合物の液体 (355.1 g) の成分は、MEEU 55.8 重量 %、MAA 0.77 重量 %、MMA 29.8 重量 %、HEEU 0.81 重量 %、MEMEU 3.5 重量 % であった。MMA 中の MEEU と 20.0 g (1.11 モル) の水を含む反応混合物 355.1 g の混合物を温度計、メカニカルスターラー、目盛り付き添加漏斗、8 % 酸素 - 92 % 窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径 1 インチの 10 段 O l d e r s h a w カラムを備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに投入した。混合物を攪拌しながら、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 4 - 10 ml / 分の流量でスパージし、減圧 (250 mmHg) 下で、42 分、還流に加熱し、MMA - 水共沸物を除去した。MMA - 水の共沸除去の最初の 25 分間に、196.0 g (10.88 モル) の水を目盛り付き添加漏斗から混合物に加えた。系から MMA を除去している間、カラム頂部の温度は 53.6 から 72.5 であり、ポット内部の温度は 62.0 から 73.0 であった。MMA 除去が終了したら、系を冷却し、デカントし、濾紙を通して真空濾過した。黄色の濾液の HPLC 分析によれば、生成物 (381.4 g) の成分は、MEEU 43.5 重量 %、HEEU 0.68 重量 %、MAA 0.28 重量 %、MEMEU 3.5 重量 % であり、MMA は検出できなかった。カールフィッシャー分析によれば、生成物は 47.6 重量 % の水を含んでいた。

【0018】

実施例 5 : ポリエトキシ セチル - ステアリルメタアクリレートとテトラエチルヘキシルチタネート触媒

967 ppm の MEHQ を含む 798.8 g (0.7 モル) の E20CSA、500.3 g (5.0 モル) の MMA、0.8 g (0.0065 モル) の MEHQ、および 0.2 g (0.0012 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、温度計、メカニカルスターラー、8 % 酸素 - 92 % 窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径 1 インチの 10 段 O l d e r s h a w カラムを備えた 2 リットルの 4 つ口フラスコに投入した。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 32 ml / 分の流量でスパージされ、減圧 (550 mmHg) 下で、1 時間半、還流に加熱され、

MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は77.5から92 であり、ポット内部の温度は101から104 であった。系の脱水が終了したら、溶液を70 に冷却し、7.9 g (0.014 モル) のテトラエチルヘキシルチタネートと83.2 g (0.83 モル) のMMAを加えた。混合物を攪拌し、8%酸素 - 92%窒素で30 - 35 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧(550 mmHg)下で、4時間、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物のMMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は57.6 から91.2 であり、ポット内部の温度は99 から106 であった。E20CSAのE20CSMAへの転化率は反応メタノール - MMA共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、94.9%と測定された。真空下、攪拌しながら、8%酸素 - 92%窒素でスパージしながら、ポット温度/圧力: 45から109 / 62から45 mmHgで、MMAを除去した。攪拌された混合物を45 に冷却し、4.10 g (0.028 モル) の2 - エチルヘキサジオールを加えた。混合物を攪拌しながら、1時間、溶液温度を51から53 に保持した。混合物に、氷メタクリル酸125.16 g (1.454 モル)を加えた。混合物を35分攪拌し、62.6 g (3.48 モル)の水を加えた。オレンジ色の液体である生成物の曇点は52 であった。曇点は脱イオン水中の生成物溶液(重量比は生成物1部に水99部)を調製し、攪拌しながら溶液を混合物が曇る点まで加熱することにより測定した。混合物が曇るもっとも低い温度を曇点として記録した。

10

【0019】

20

実施例6: ポリエトキシ セチル - ステアリルメタクリレートと水酸化リチウム触媒

1021 ppmのp - メトキシフェノール(MEHQ)を含む400.0 g (0.35 モル)のE20CSA、250.0 g (2.5 モル)のMMA、0.4 g (0.00323 モル)のMEHQ、および0.1 g (0.0006 モル)の4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、読み出し装置付きの熱電対、メカニカルスターラー、8%酸素 - 92%窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径1インチの10段Oldershawカラムを備えた1リットルの4つ口フラスコに投入した。混合物は攪拌され、8%酸素 - 92%窒素で7から35 ml / 分の流量でスパージされ、減圧(550 mmHg)下で、45分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は65.2から85.8 であり、ポット内部の温度は95から100 であった。系の脱水が終了したら、溶液を50から70 に冷却し、0.3 g (0.007 モル)の水酸化リチウムモノハイドレートと62.0 g (0.62 モル)のMMAを加えた。混合物を攪拌し、8%酸素 - 92%窒素で7 - 35 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧(550 mmHg)下で、2時間40分、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物のMMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は58.0 から87.1 であり、ポット内部の温度は95 から106 であった。E20CSAのE20CSMAへの転化率は反応メタノール - MMA共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、115.3%と測定された。真空下、攪拌しながら、8%酸素 - 92%窒素でスパージしながら、ポット温度/圧力: 55から113 / 120から20 mmHgで、MMAを除去した。攪拌された混合物を45 に冷却し、423.7 gのニート(neat)E20CSMAを得た。

30

ニートE20CSMAの一部(141.3 g)を60.5 gの氷メタクリル酸と30から45 でほぼ30分混合した。混合物を真空濾過で洗浄濾過し、E20CSMA - メタクリル酸混合物の生成物を得た。生成物は白色 - 黄褐色の液体であり、その曇点は51.5 であった。

40

ニートE20CSMAの一部(141.3 g)を40.4 gの氷メタクリル酸と30から45 でほぼ30分混合した。混合物をほぼ30分攪拌し、それに20.2 gの水を加えた。混合物を真空濾過で洗浄濾過し、E20CSMA - メタクリル酸 - 水混合物の生成物

50

を得た。生成物は白色 - 黄褐色の液体であり、その曇点は 52 から 52.5 であった。実施例 5 では E20CSA の E20CSMA への転化率は 94.9 % であった。実施例 6 では E20CSA の E20CSMA への転化率は 115.3 % であった。このデータは、リチウム触媒はチタネート触媒よりもエステル交換反応においてよりすぐれていることを示している。

【0020】

実施例 7：ポリエトキシ ラウリル - ミリスチルメタアクリレート

954 ppm の MEHQ を含む 410.9 g (0.35 モル) の E23LMA、213.5 g (2.135 モル) の MMA、0.1 g (0.0011 モル) の DEHA、0.41 g (0.0033 モル) の MEHQ の混合物を、実施例 1 のようにセットした反応器に加えた。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージされ、減圧 (550 mmHg) 下で、40 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は 83 から 92 であり、ポット内部の温度は 105 から 111 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 70 に冷却し、2.38 g (0.007 モル) のテトラブチルチタネートと 53 g (0.53 モル) の MMA を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージしながら、減圧 (550 mmHg) 下で、3.25 時間、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 57.7 から 59.6 であり、ポット内部の温度は 104 から 114 であった。E23LMA の E23LMA への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、99 % と測定された。真空下、攪拌しながら、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージしながら、ポット温度 / 圧力：47 から 108 / 70 から 43 mmHg で、MMA を除去した。攪拌された混合物を 46 に冷却し、1.02 g (0.007 モル) の 2 - エチルヘキサジオールを加えた。混合物を攪拌しながら、1 時間、溶液温度を 50 から 55 に保持した。混合物に、氷メタクリル酸 186.3 g (2.16 モル) を加えた。オレンジ色の液体である生成物 (627.7 g) の曇点は 54.4 であった。曇点は脱イオン水中の生成物溶液 (重量比は生成物 1 部に水 99 部) を調製し、攪拌しながら溶液を混合物が曇る点まで加熱することにより測定した。混合物が曇るもっとも低い温度を曇点として記録した。

【0021】

実施例 8：MEEU / MMA

130.0 g (1.0 モル) の HEEU、563.6 g (5.64 モル) の MMA、0.25 g (0.002 モル) の MEHQ、0.5 g (0.003 モル) の PTZ、1.3 g (0.0146 モル) の DEHA の混合物を、実施例 1 のようにセットした反応器に加えた。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 4 ml / 分の流量でスパージされ、減圧 (700 mmHg) 下で、50 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は 90 から 98.2 であり、ポット内部の温度は 100 から 101 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 70 に冷却し、4.18 g (0.0168 モル) のジブチルチンオキサイド、0.3 g (0.0034 モル) の DEHA、および 100.2 g (1.0 モル) の MMA を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 4 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧 (700 mmHg) 下で、4 時間 38 分、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 64.4 から 97.6 であり、ポット内部の温度は 100 から 104 であった。HEEU の MEEU への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、95.0 % と測定された。HPLC 分析によれば、オレンジ色の液体である生成物の成分は、MEEU 27.2 重量 %、MMA 69.4 重量 %、HEEU 0.35 重量 %、MEMEU 1.99 重量 % であった。

【0022】

実施例 9：MEEU / MMA

260.3 g (2.0 モル) の H E E U、1123.8 g (11.24 モル) の MMA、0.398 g (0.0023 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、実施例 5 のようにセットした反応器に加えた。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 6 - 7 ml / 分の流量でスパージされ、減圧 (700 mmHg) 下で、25 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は 89.8 から 99 であり、ポット内部の温度は 100 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 70 に冷却し、8.32 g (0.0335 モル) のジブチルチンオキサイド、および 93.0 g (1.0 モル) の MMA を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 4 - 10 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧 (700 mmHg) 下で、3 時間 38 分、還流に加熱し、MMA - メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 63.4 から 98.7 であり、ポット内部の温度は 100 から 104 であった。H E E U の M E E U への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、96.7 % と測定された。HPLC 分析によれば、オレンジ色の液体である生成物の成分は、M E E U 28.7 重量%、MMA 68.0 重量%、H E E U 0.45 重量%、M E M E U 0.8 重量% であった。

【0023】

実施例 10 : D C P O E M

194.0 (1.0 モル) の D C P O E A、120.0 g (1.2 モル) の MMA、0.051 g (0.0004 モル) の M E H Q、0.049 g (0.0003 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、温度計、メカニカルスターラー、8 % 酸素 - 92 % 窒素のスパージ入り口、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径 1 インチの 10 段 O l d e r s h a w カラムを備えた 500 ミリリットルの 4 つ口フラスコに投入した。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 8 - 10 ml / 分の流量でスパージされ、減圧 (400 mmHg) 下で、13 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は 79.3 から 81.4 であり、ポット内部の温度は 99 から 103 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 70 に冷却し、3.96 g (0.007 モル) のテトラエチルヘキシルチタネート、および 25.0 g (0.25 モル) の MMA を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素で 4 - 7.5 ml / 分の流量でスパージしながら、減圧 (400 mmHg) 下で、9 時間、還流に加熱した。反応の間、系の温度調節を助け、効率的なカラム操作を維持するために、MMA - メタノール反応共沸物を除去しつつ、MMA を加えた。投入 MMA の量と経過時間は以下の通りである：50 g (0.5 モル) を反応時間 2 時間半で、更に 2 時間後に 51 g (0.51 モル) を加え、さらに反応を 4 時間半継続した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 49.2 から 81.1 であり、ポット内部の温度は 99 から 115 であった。D C P O E A の D C P O E M への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、95 % と測定された。真空下、攪拌しながら、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージしながら、ポット温度 / 圧力：22 から 88 / 50 から 20 mmHg で、MMA を除去した。得られた生成物を単離し (266.1 g)、分析した。GLC 分析によれば、D C P O E M 95.5 面積%、D C P O E A 0.63 面積%、MMA 0.46 面積%、エチルヘキシルメタクリレート (触媒副生成物) 1.84 面積% であった。

【0024】

実施例 11 : D C P O E M - 蒸留グレード

291.0 (1.5 モル) の D C P O E A、238.5 g (2.39 モル) の MMA、0.074 g (0.0006 モル) の M E H Q、0.074 g (0.00043 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの混合物を、

実施例 1 のようにセットされた反応器に投入した。混合物は攪拌され、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージされ、減圧 (400 mmHg) 下で、16 分、還流に加熱され、MMA - 水共沸物を除去した。脱水工程の間、カラム頂部の温度は 79.9 から 82.6 であり、ポット内部の温度は 96 から 103 であった。系の脱水が終了したら、溶液を 70 に冷却し、5.93 g (0.0105 モル) のテトラエチルヘキシルチタネート、および 10.0 g (0.1 モル) の MMA を加えた。混合物を攪拌し、8 % 酸素 - 92 % 窒素でスパージしながら、減圧 (400 mmHg) 下で、5 時間、還流に加熱した。反応の間、系の温度調節を助け、効率的なカラム操作を維持するために、MMA - メタノール反応共沸物を除去しつつ、MMA を加えた。投入 MMA の量と経過時間は以下の通りである：56.8 g (0.568 モル) を反応時間 2 時間で、更に 1 時間後に 25.4 g (0.254 モル) を加え、更に 1 時間後に 48.3 g (0.483 モル) を加え、さらに反応を 1 時間継続した。反応の進行は反応蒸留物の MMA - メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 49.1 から 82.2 であり、ポット内部の温度は 100 から 119 であった。DCPOEA の DCPOEM への転化率は反応メタノール - MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、98 % と測定された。0.073 g (0.00043 モル) の 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカルと反応混合物との混合物を真空分留した。主分画 (290.8 g) は無色透明の液体であり、蒸気温度範囲 / ポット温度範囲 / 圧力 = 126 - 135 / 154 - 160 / 1 mmHg で得られた。初期蒸留分画 (73.44 g) は GLC 分析によれば 62 - 93.6 面積 % の DCPOEM を含み、残液 (bottom) (33.05 g) は分析されなかった。GLC 分析によれば、主分画の成分は DCPOEM 96.9 面積 %、DCPOEA 0.1 面積 % 未満、MMA 0.1 面積 % 未満、エチルヘキシルメタクリレート (触媒副生成物) 0.1 面積 % 未満であった。

【0025】

実施例 12 : オキサゾリジニルエチルメタクリレート - 連続法

2000 ppm の PTZ と 200 ppm の MEHQ を含む MMA を 189 リットルのフラッシュドラムに、235 ポンド / 時で 32 トレイの蒸留カラムの底に供給した。MMA はほぼ 500 mmHg 真空でカラムを還流した。MMA 中に 5 % の PTZ と 2.5 % の MEHQ を含む禁止剤流れをカラム頂部に 1 ポンド / 時で供給した。HEOX を底から 28 番目のトレイに 160 ポンド / 時で供給した。メタノール性マグネシウムメチレート (8 %) 触媒を底から 20 番目のトレイに 43 ポンド / 時で供給した。底から 28 番目のトレイと底から 20 番目のトレイの間のトレイは HEOX から共沸的に脱水するために使用された。還流する MMA は共沸によりメタノール副生成物をカラムの頂部に運び、反応を進行させる。還流比は 66 から 72 の頂部温度となるように調節された。カラム底部のリボイラーの蒸気圧力は 115 から 117 に調節された。1 時間後、6 番目のプレート进行分析したところ、74 % の MMA、27 % の OXEMA、1 % 未満の HEOX が検出された。MMA、メタノール、および水共沸物を含むカラムのオーバーヘッドは、MMA を回収するために集められた。カラムの残液は連続的にストリップされ、MMA オーバーヘッドはカラムの底部にリサイクルされた。ストリップされた残液は連続的に精留され、純度 95 % の OXEMA を毎時 230 ポンドで与えた。

【0026】

実施例 13 : 2 - イソプロピル - 3 - ヒドロキシエチル - オキサゾリジン ビス - エステル

熱電対 / 温度調節機、攪拌機、定圧添加漏斗、窒素パージ、直線リード (lead) 蒸留ヘッドを有する還流凝縮器を取り付けた 2 リットルの丸底 4 つ口フラスコに、純度 97.2 % の IPOX 206.6 g を投入した。IPOX をスパージしながら 89 から 103 に 2 時間加熱した。IPOX を 35 に冷却した。添加漏斗から、t - ブタノール中、11.5 g の 15 % カリウム t - ブトキシドを攪拌しながら加えた。攪拌されたフラスコは 16 分、92.5 に加熱された。加熱された溶液に、100.2 g の混合された DBE を、30 分にわたり、91.1 から 94.7 の範囲で滴下した。攪拌された反応器

は 91.1 から 94.9 で、137 から 210 mmHg に 90 分保持した。系を分析したところ、97.2% の IPOX と 2.7% の高分子量不純物が検出された。系を 94.9 から 95.5、139 mmHg で 20 分撹拌した。系を 80 に冷却し、t-ブタノール中、5.8 g の 15% カリウム t-ブトキシドを加えた。反応器を 91.4 から 97.4 で、96 mmHg に 1 時間加熱した。分析結果は 74.1% の IPOX のビスエステル、11.2% の IPOX のハーフエステル、12.2% の IPOX、および 2.5% の高分子量不純物を示した。撹拌しながら、反応器を更に 1 時間、94.4 から 97.4、96 mmHg で加熱した。分析結果は 77.1% の IPOX のビスエステル、9.4% の IPOX のハーフエステル、11.1% の IPOX、および 2.4% の高分子量不純物を示した。系を 60 に 45 分にわたり冷却した。系に 163.1 g のヘプタンを加え、次いで 71.6 g の水、2.4 g の硫酸を加えた。混合物全体を分液漏斗に移し、1 晩静置した。水性相を廃棄した。有機相をフラスコに戻し、ヘプタンを 700 mmHg、60 から 84 で 2 時間にわたり、除去した。最終生成物の分析結果は、76.5% の IPOX のビスエステル、10.7% の IPOX のハーフエステル、8.5% の IPOX、および 3.5% の高分子量不純物を示した。

10

【0027】

実施例 14: 4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカルの調製

250.3 g (2.5 モル) の MMA、0.4 g (0.00323 モル) の MEHQ、86.85 g (0.504 モル) の 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカル (4-ヒドロキシ TEMPO) の混合物を、読み出し装置付きの熱電対、メカニカルスターラー、並びに蒸留ヘッド、蒸留速度除去蒸気圧温度調節機、および目盛り付き蒸留液受容器を取り付けた直径 1 インチの 10 段 Oldershaw カラムを備えた 1 リットルの 4 つ口フラスコに投入した。混合物は撹拌され、減圧 (700 mmHg) 下で、30 分、還流に加熱され、MMA-水共沸物を除去した。系から脱水する間、カラム頂部の温度は 86.9 から 97.3 であり、ポット内部の温度は 104 であった。系の脱水が終了したら、5.65 g (0.01 モル) のテトラエチルヘキシルチタネートを加えた。混合物を撹拌し、減圧 (700 mmHg) 下で、2 時間、還流に加熱し、MMA-メタノール反応共沸物を除去した。反応の進行は反応蒸留物の MMA-メタノールの屈折率分析により監視された。系の反応中、カラム頂部の温度は 63.9 から 99.7 であり、ポット内部の温度は 98 から 108 であった。4-ヒドロキシ TEMPO の 4-メタクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカル (4-HTメタクリレート) への転化率は反応メタノール-MMA 共沸除去物の量と屈折率によるメタノール含有率の測定に基づいて、96.8% と測定された。反応混合物を周囲温度で 1 晩静置し、形成されたサスペンションをデカントした。結晶質固体を風乾し、6.54 g の 4-HTメタクリレートを得た。ロータリーエバポレーターで、濾液から MMA を除去し、固体残査をヘプタンで洗浄し、風乾し、33.2 g の 4-HTメタクリレートを得た。HPLC によれば、ヘプタンで洗浄され、風乾された固体は、99.2% の 4-HTメタクリレートを含んでいた。生成物の融点は 85-86.5 であった。

20

30

40

【0028】

実施例 15: 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル N-ヒドロキシピペリジンの調製

632.64 g (6.32 モル) の MMA 中の、126.52 g (0.735 モル) の 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルフリーラジカル溶液に、撹拌下、65.4 g (0.73 モル) の N,N-ジエチルヒドロキシルアミンを加えた。混合物を周囲温度でほぼ 5 時間撹拌し、周囲温度で 1 晩静置した。サスペンションを真空濾過した。フィルターケーキを MMA で洗浄し、風乾し、88.06 g の 4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル N-ヒドロキシピペリジンを得た。この生成物の融点は、55-157 であった。

50

【 0 0 2 9 】

実施例 16：禁止効果

実施例 8 で得られたモノマー組成物を 660 g、触媒としての DBTO を 0.167 モル%（標準量）、および禁止剤として 4 - ヒドロキシ TEMPO を 60.6 ppm（標準量の 0.2 倍）含むベースストックを調製した。100 ml の 1 つ口の煮沸フラスコに、それぞれマグネチックスターラーと Y アダプター、温度計、ウエストコンデンサー、Termowatch 温度調節装置に接続された加減抵抗器（65 ボルトにセットされた）により調整される加熱マントルを取り付けた。それぞれのフラスコに以下のような 40 g の混合物を投入した。

フラスコ 1	ベースストック	10
フラスコ 2	ベースストックと	
（比較例）	追加の 4 - ヒドロキシ TEMPO を 300 ppm	
フラスコ 3	ベースストックと	
	4 - HTメタクリレート を 300 ppm	
フラスコ 4	ベースストックと 4 - ヒドロキシ - 2, <u>2</u> , 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジン 300 ppm	

【 0 0 3 0 】

上記のサンプルのすべてを 92 - 95 に保持しながら、開口して撹拌した。すべてのサンプルは昼夜連続的に上記の条件下に保たれた。ただし、週末は室温に冷却された。少なくとも 1 日 2 回、メタノールおよびブチルアクリレート（BA）希釈テストを行うことにより、ポリマーの溶解性試験を行った。メタノールおよび BA 希釈テストはサンプルと希釈液との比率 1 : 10 で行われた。曇り（haziness or cloudiness）が観察されたら、サンプルはポリマー溶解性試験に不合格とした。結果を以下に示す。

【 0 0 3 1 】

希釈試験	フラスコ No.	不合格までの時間	
メタノール	1	24 時間	
	2	164 時間	
	3	132 時間	30
	4	132 時間	
BA	1	24 時間	
	2	157 時間	
	3	132 時間	
	4	115.5 時間	

【 0 0 3 2 】

上記のデータは、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルフリーラジカル、および 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル N - ヒドロキシピペリジンは、望ましくないモノマーの重合の効果的な禁止剤であることを明確に示している。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 7 C 67/54 (2006.01)		C 0 7 C 67/54	
C 0 7 D 211/46 (2006.01)		C 0 7 D 211/46	
C 0 7 D 211/94 (2006.01)		C 0 7 D 211/94	
C 0 7 B 61/00 (2006.01)		C 0 7 B 61/00	3 0 0
C 0 7 C 275/10 (2006.01)		C 0 7 C 275/10	
C 0 8 F 20/26 (2006.01)		C 0 8 F 20/26	
C 0 8 F 20/34 (2006.01)		C 0 8 F 20/34	
C 0 8 F 20/40 (2006.01)		C 0 8 F 20/40	

(72)発明者 ウィリアム・デービッド・ウィア
アメリカ合衆国ペンシルバニア州 1 9 0 5 6 , レピタウン , フォーレンロック・ロード・4

審査官 中島 庸子

(56)参考文献 特開平 0 4 - 3 3 0 0 6 3 (J P , A)
特開平 0 8 - 2 6 9 0 1 6 (J P , A)
特開平 0 7 - 1 8 8 1 7 9 (J P , A)
特開平 0 2 - 1 0 1 0 4 2 (J P , A)
米国特許第 0 5 5 6 7 8 2 6 (U S , A)
特開昭 5 4 - 0 6 1 1 1 7 (J P , A)
特開平 0 4 - 2 1 7 6 4 1 (J P , A)
国際公開第 9 7 / 0 2 6 2 9 3 (W O , A 1)
米国特許第 0 3 0 3 7 0 0 6 (U S , A)
特開平 1 0 - 1 2 0 6 2 6 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C07C 69/54
C07C 67/03
C07C 67/54
C07D 211/46
C07D 211/94
C07B 61/00
C07C 275/10