

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-502001

(P2017-502001A)

(43) 公表日 平成29年1月19日(2017.1.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C07C 67/03	(2006.01)	C07C 67/03		4H006
C07C 69/54	(2006.01)	C07C 69/54	Z	4H039
C08F 210/00	(2006.01)	C08F 210/00	510	
C07B 61/00	(2006.01)	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2016-537508 (P2016-537508)	(71) 出願人	502141050
(86) (22) 出願日	平成26年11月21日 (2014.11.21)		ダウ グローバル テクノロジーズ エル
(85) 翻訳文提出日	平成28年6月8日 (2016.6.8)		エルシー
(86) 国際出願番号	PCT/US2014/066745		アメリカ合衆国 ミシガン州 48674
(87) 国際公開番号	W02015/099915		, ミッドランド, ダウ センター 204
(87) 国際公開日	平成27年7月2日 (2015.7.2)		O
(31) 優先権主張番号	61/920, 939	(71) 出願人	590002035
(32) 優先日	平成25年12月26日 (2013.12.26)		ローム アンド ハース カンパニー
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ROHM AND HAAS COMPA
			NY
			アメリカ合衆国 19106-2399
			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
			00
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム塩触媒エステル交換プロセスのための阻害剤の組み合わせ及びリチウム塩を除去する方法

(57) 【要約】

非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのプロセスであって、非対称ポリエンが、「 α , β 不飽和カルボニル末端」と「C - C二重結合末端」とを含み、このプロセスが、少なくとも下記の成分A) ~ C) : A) リチウム塩、B) ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノン、置換アルキルに置換されたヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分、ならびにC) N - オキシル含有化合物の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させることを含み、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」が、本明細書に記載される構造a) ~ c) からなる群から選択され、非対称ポリエンの「C - C二重結合末端」が、本明細書に記載される構造1) ~ 17) からなる群から選択される、プロセス。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのプロセスであって、前記非対称ポリエンが、「 α 、 β 不飽和カルボニル末端」と「C-C二重結合末端」とを含み、前記プロセスが、

少なくとも下記の成分A)～C)

A) リチウム塩、

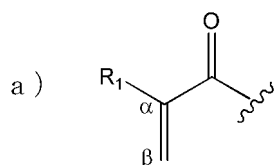
B) ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノン、置換アルキルに置換されたヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分、ならびに

C) N-オキシル含有化合物

の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させて、前記非対称ポリエンを含む溶液を形成することを含み、

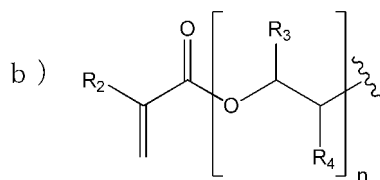
前記非対称ポリエンの前記「 α 、 β 不飽和カルボニル末端」が、下記

【化 1】



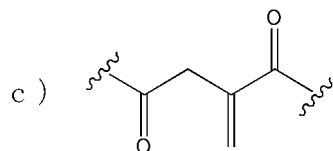
(式中、 R_1 が、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは、 $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは CH_3)から選択される)、

【化 2】



(式中、 R_2 が、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキル(好ましくは、 $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは CH_3)から選択され、 R_3 が、H、 CH_3 、または CH_2CH_3 から選択され、 R_4 が、H、 CH_3 、または CH_2CH_3 から選択され、 n が、1～50、または1～20、またはさらに1～10である)、及び

【化 3】

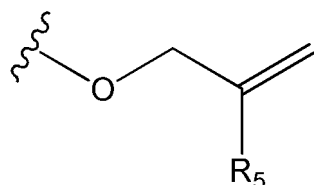


からなる群から選択され、

前記非対称ポリエンの前記「C-C二重結合末端」が、下記

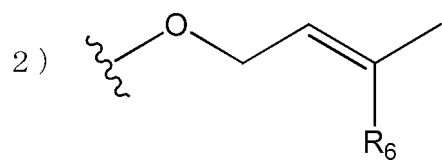
【化 4】

1)



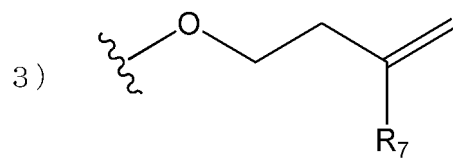
(式中、 R_5 が、Hまたは $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【化 5】



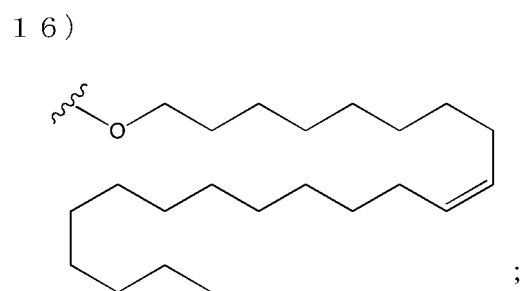
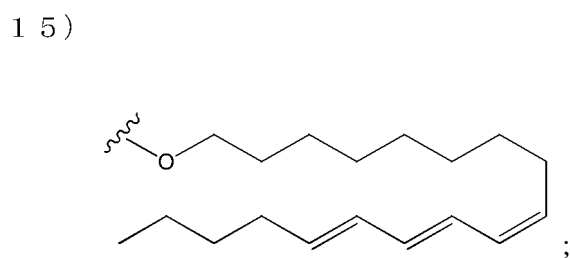
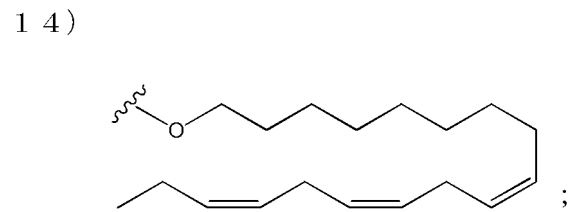
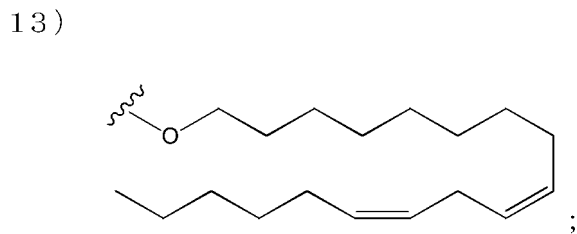
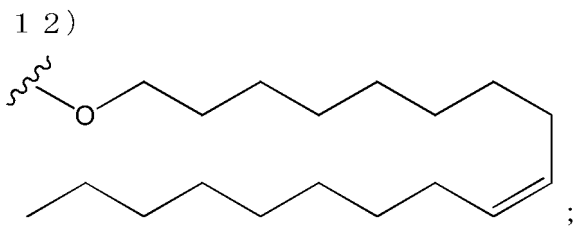
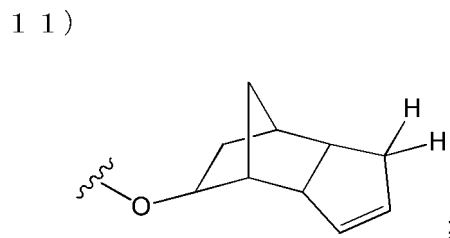
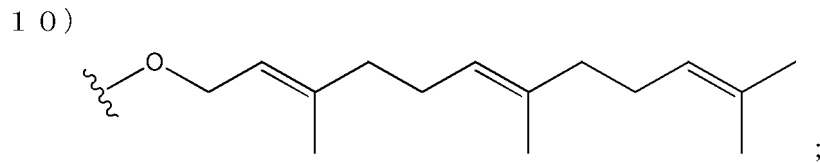
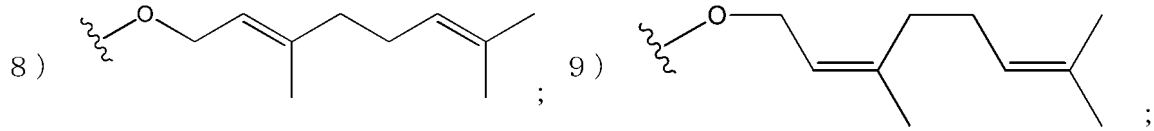
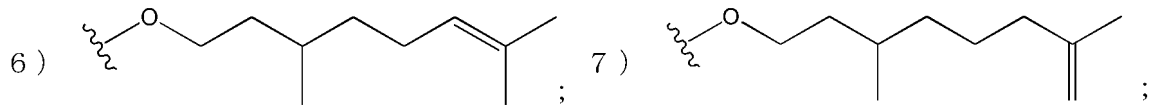
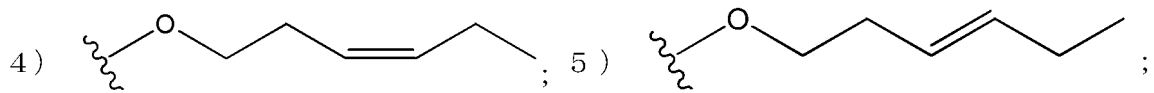
(式中、 R_6 が、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【化 6】

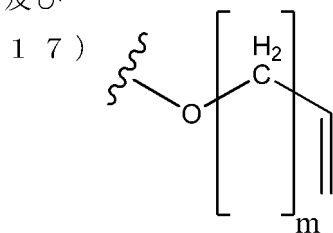


(式中、 R_7 が、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【化 7】



；及び



(式中、mが1～20である)からなる群から選択される、前記プロセス。

【請求項 2】

前記リチウム塩が、構造 $Li_n X$ を有し、式中、nが、1または2であり、Xが、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、重炭酸塩、アルコキシド、アルコネート、アルケノエート、フェノキシド、硫酸塩、重硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、

10

20

30

40

50

過塩素酸塩、硝酸塩、またはイオン性塩を形成することができる任意の他の安定なアニオン性部分からなる群から選択される、請求項 1 に記載の前記プロセス。

【請求項 3】

成分 A) が、前記構造 Li_nX を有し、式中、 n が、1 または 2 であり、 X が、 OH^- 、 O^{2-} 、ハロゲン化物、 OR^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、及び $R'CO_2^-$ からなる群から選択され、式中、 R が、 $C_1 - C_8$ 直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基から、またはアリール基から選択され、 R' が、 $C_1 - C_8$ 直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、またはアリール基、または $C_1 - C_3$ アルケン基から選択される、請求項 1 または請求項 2 に記載の前記プロセス。

【請求項 4】

成分 B) が、MeHQ、それらの誘導体、及び HQ からなる群から選択される、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 5】

成分 C) が、4-HT またはそれらの誘導体から選択される、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 6】

前記 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルが、メチルメタクリレートである、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 7】

前記アルケンまたはポリエン含有アルコールが、ポリプロピレングリコールアリルエーテルである、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 8】

前記非対称ポリエンが、ポリプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレートである、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 9】

成分 A) が、水酸化リチウム無水物である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 10】

前記非対称ポリエンを含む前記溶液を、10 ミクロン以下のフィルターを用いて、5 以下の温度で濾過するステップをさらに含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の前記プロセス。

【請求項 11】

前記非対称ポリエンを含む前記溶液が、2 以下の温度で濾過される、請求項 10 に記載の前記プロセス。

【請求項 12】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の前記プロセスによって形成される、非対称ポリエンを含む組成物であって、前記組成物が、4-HT 及びそれらの誘導体からなる群から選択される 100 ppm 未満の阻害剤と、2000 ppm 未満の MeHQ とを含み、それぞれが、前記組成物の重量に基づく、前記組成物。

【請求項 13】

請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の前記プロセスから形成される、非対称ポリエン。

【請求項 14】

エチレンと、請求項 13 に記載の前記非対称ポリエンとを含む組成物から形成される、エチレン系ポリマー。

【請求項 15】

請求項 13 に記載の前記ポリマーから形成される、少なくとも 1 つの成分を含む、物品。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

水酸化リチウムは、特殊なアルコールとのメチルメタクリレート（MMA）の反応を介してメタクリレートエステルモノマーを製造するための既知のエステル交換触媒である（例えば、米国特許第 6, 0 4 8, 9 1 6 号、英国特許第 1, 0 9 4, 9 9 8 号、米国特許第 5, 0 7 2, 0 2 7 号、米国特許第 4, 9 1 6, 2 5 5 号、米国特許第 4, 6 7 2, 1 0 5 号、日本特許第 2 0 0 7 / 0 5 5 9 1 0 A 号を参照）。阻害剤は、通常、処理中にモノマーが重合するのを防ぐために、これらの反応において使用される。阻害剤としては、多くの場合、数ある中でも、ヒドロキノンのメチルエーテル（MeHQ）及び／またはフェノチアジン（PTZ）が含まれる。

【 0 0 0 2 】

長期にわたり優れたモノマー生成物の安定性を維持しながら、エステル交換プロセスをより高速で進めることを可能にする阻害剤の組み合わせを開発することに対する継続的な関心がある。

【 0 0 0 3 】

これらのエステル交換反応が完了すると、触媒は、多くの場合、リチウム塩の沈殿及び／または沈殿されたリチウム塩の除去において補助するためのいくつかの固形濾過剤（珪藻土など、上記参考文献に加えて、日本特許第 0 3 1 0 9 3 5 0 A 号も参照）または炭化水素溶媒（日本特許第 3 1 0 6 8 4 7 A 号参照）のいずれかの添加を含む濾過処置を介して除去される。しかしながら、これらの濾過剤及び溶媒は、より多くの廃棄物を生み出し、かつ廃棄コストを増大させる。

【 0 0 0 4 】

濾過剤または溶媒を添加することなく、リチウム触媒（すなわち、リチウム塩）を除去するためのプロセスもまた引き続き要望されている。

【 発明の概要 】

【 0 0 0 5 】

本発明は、非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのエステル交換プロセスを提供し、この非対称ポリエンは、「 α , β 不飽和カルボニル末端」と「C - C 二重結合末端」とを含み、このプロセスは、少なくとも下記の成分 A) ~ C)

A) リチウム塩、

B) ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノン、置換アルキルに置換されたヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分、ならびに

C) N - オキシル含有化合物

の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、アルファ , ベータ不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させ、非対称ポリエンを含む溶液を形成することを含み、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、本明細書に記載される構造 a) ~ c) からなる群から選択され、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、本明細書に記載される構造 1) ~ 1 7) からなる群から選択される。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 0 6 】

一実施形態において、本発明は、非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのプロセスであり、この非対称ポリエンは、「 α , β 不飽和カルボニル末端」と「C - C 二重結合末端」とを含み、このプロセスは、少なくとも下記の成分 A) ~ C)

A) リチウム塩、

B) ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノン、置換アルキルに置換されたヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分、ならびに

C) N - オキシル含有化合物

の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させ、非対称ポリエンを含む溶液を形成することを含み、非対称ポ

10

20

30

40

50

リエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、本明細書に記載される構造 a) ~ c) となる群から選択され、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、本明細書に記載される構造 1) ~ 17) となる群から選択される。

【 0 0 0 7 】

発明のプロセスは、本明細書に記載される 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでもよい。

【 0 0 0 8 】

アルケンまたはポリエン含有アルコール

一実施形態において、本発明のエステル交換プロセスは、非対称ポリエンを生成し、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させる第 1 のステップを伴う。本明細書で使用する用語「アルケンまたはポリエン含有アルコール」とは、少なくとも 1 つの C - C 二重結合と、少なくとも 1 つのヒドロキシル基とを含む有機化合物を指す。

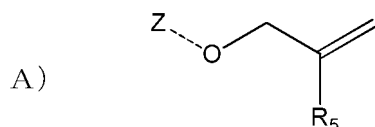
10

【 0 0 0 9 】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールは、下記からなる群から選択されるアルコールを含む。

【 0 0 1 0 】

【 化 1 】



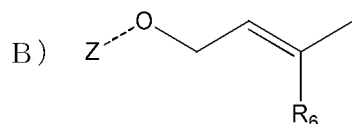
20

【 0 0 1 1 】

(式中、 R_5 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【 0 0 1 2 】

【 化 2 】



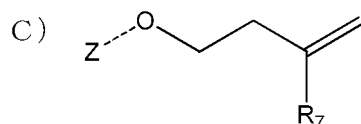
30

【 0 0 1 3 】

(式中、 R_6 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【 0 0 1 4 】

【 化 3 】



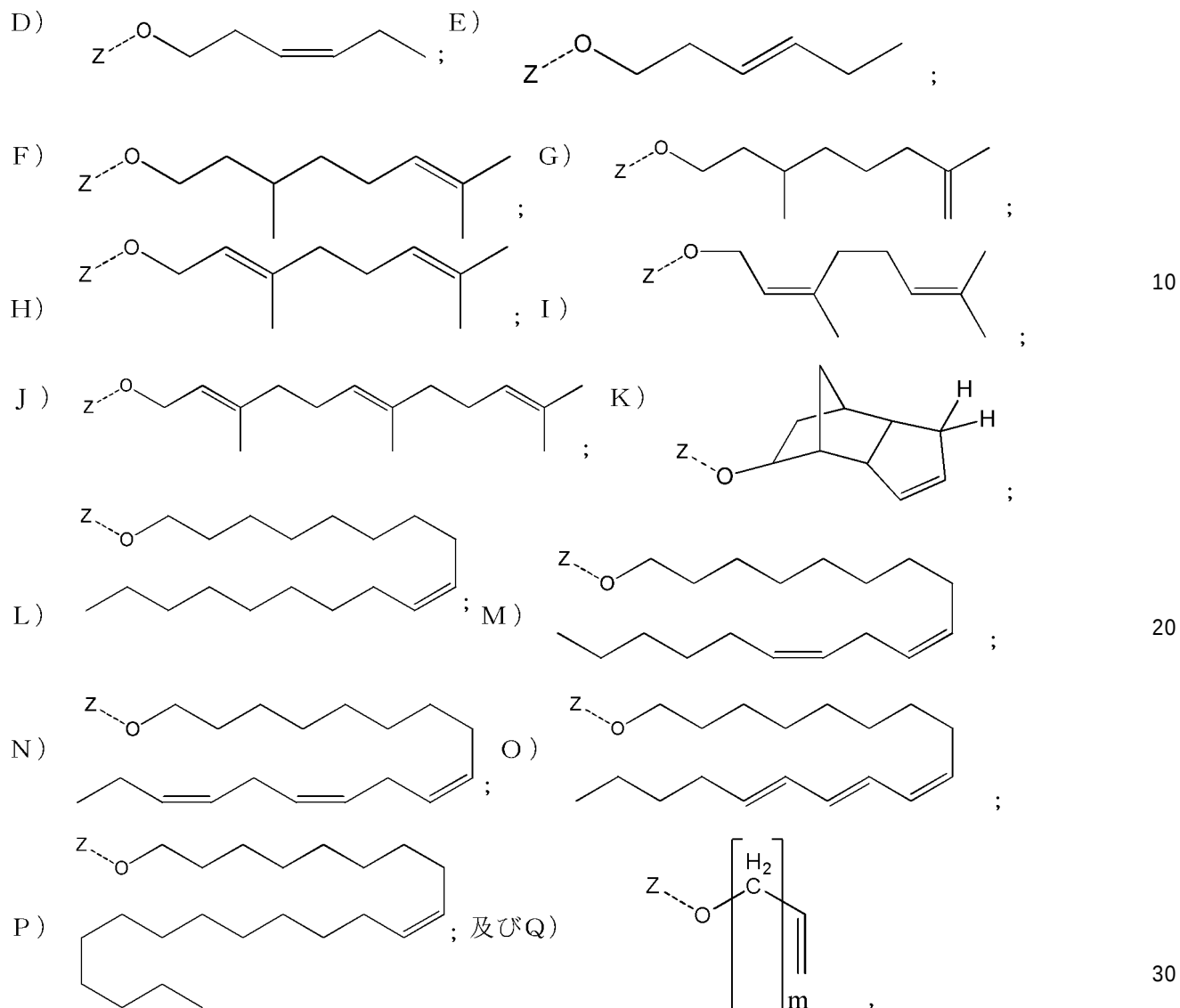
【 0 0 1 5 】

(式中、 R_7 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

40

【 0 0 1 6 】

【化 4】



【 0 0 1 7 】

(式中 m は 1 ~ 2 0 である)。

【 0 0 1 8 】

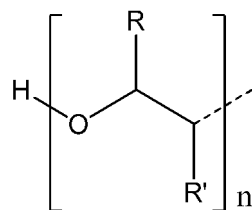
構造 A) ~ Q) において、点線 (- - -) は結合を表す。

【 0 0 1 9 】

上記構造 A) ~ Q) において、各 Z 基は、独立して、H または下記の構造を有する酸化ポリアルキレンであり、

【 0 0 2 0 】

【化 5】



【 0 0 2 1 】

式中、R 及び R ' は、独立して、H、CH₃、または CH₃CH₂ から選択され、n は、0 ~ 50 であり、式中、点線 (- - -) は、アルケンまたはポリエーテル含有アルコールの

10

20

30

40

50

アルコール官能基と酸化ポリアルキレン部分との間の連結結合を表す。

【 0 0 2 2 】

過酸化物が、アルケンまたはポリエン含有アルコール及びそれらの誘導体中にしばしば存在する。これらの過酸化物は、(i) 本明細書に開示される組成物中に存在する α , β 不飽和カルボン酸塩から不必要なポリマー形成を誘発すること、及び (i i) 下流の適合性に強い影響を与え得る不必要な副産物を生成すること、のそれらの傾向性のために望ましくない。

【 0 0 2 3 】

一実施形態において、本エステル変換プロセスで用いられるアルケンまたはポリエン含有アルコールは、アルコールの総重量に基づいて、好ましくは 5 0 p p m 未満、またはより好ましくは 2 0 p p m 未満、または最も好ましくは 1 0 p p m 未満の過酸化物レベルを有する。

10

【 0 0 2 4 】

一実施形態において、本エステル変換プロセスにおいて有用な好適なアルケンまたはポリエン含有アルコールとしては、ポリプロピレングリコールモノアリルエーテル及びポリエチレングリコールモノアリルエーテルが含まれるが、これらに限定されない。

【 0 0 2 5 】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールは、アルケン含有アルコールである。

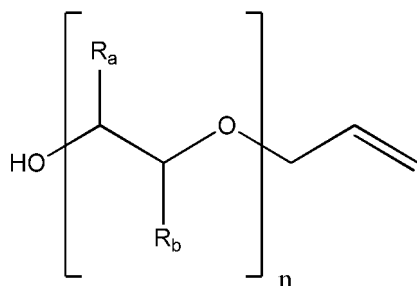
【 0 0 2 6 】

一実施形態において、アルケン含有アルコールは、好ましくは、以下の構造を有するポリプロピレングリコールアリルエーテルであり、

20

【 0 0 2 7 】

【 化 6 】



30

【 0 0 2 8 】

式中、 n は、1 ~ 2 0 であり、より好ましくは 1 ~ 1 5 であり、さらにより好ましくは 1 ~ 1 0 であり、 R_a は、H またはアルキル (好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル) から選択され、 R_b は、H またはアルキル (好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル) から選択され、好ましくは、 R_a 及び R_b は、(i) R_a 及び R_b の両方が H であり、(i i) R_a がメチルの場合には、 R_b は H であり、及び (i i i) R_a が H の場合には、 R_b はメチルである、からなる群から選択される。

【 0 0 2 9 】

通常、本明細書に記載されるエステル交換プロセス中に存在するアルコールの量は、限界反応物質である。

40

【 0 0 3 0 】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールは、本明細書に記載される 1 つ以上の実施形態を含んでよい。一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールは、本明細書に記載される 2 つ以上の実施形態の組み合わせを含んでよい。

【 0 0 3 1 】

アルファ , ベータ不飽和カルボン酸のアルキルエステル

一実施形態において、本発明のエステル交換プロセスは、非対称ポリエンを生成し、上述のアルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエス

50

テル（または α ， β 不飽和カルボン酸エステル）と反応させる第1のステップを伴う。本明細書で使用される用語「 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル」とは、少なくとも1つのカルボニル基（C=O）と、カルボニル基に隣接するC-C二重結合を含む有機化合物を指す。

【0032】

一実施形態において α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、下記からなる群から選択される α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを含み、

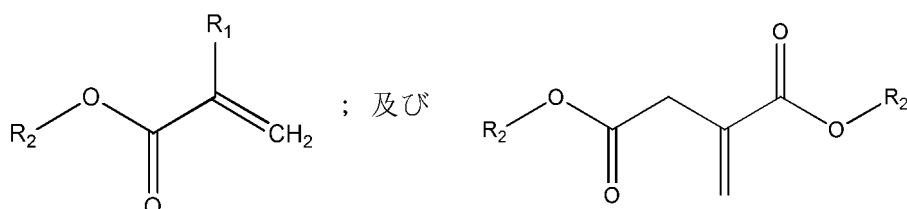
【0033】

【化7】

(I)

(II)

10



【0034】

式中、 R_1 は、Hまたは CH_3 であり、各 R_2 は、独立して、直鎖状もしくは分岐鎖状の $C_1 - C_8$ アルキルである。

20

【0035】

一実施形態において、本開示のエステル交換プロセスにおいて有用な好適な α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルとしては、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、メチルイタコネート、エチルイタコネート、及びブチルイタコネート、ならびにこれらの組み合わせが含まれるが、これらに限定されない。

【0036】

一実施形態において、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、好ましくは、メチルアクリレート及びメチルメタクリレートから選択される。一実施形態において、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、より好ましくは、メチルメタクリレートである。

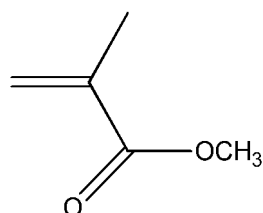
30

【0037】

一実施形態において、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、構造(III)を有するメチルメタクリレートを含む。

【0038】

【化8】



(III)

40

【0039】

通常、反応混合物中に存在する α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの量は、存在するアルケンまたはポリエン含有アルコールの量に対して化学量論過剰の状態である。一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールの α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルに対するモル比は、1:1.2 ~ 1:20である。

【0040】

より好ましい実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールの α ， β 不飽

50

和カルボン酸のアルキルエステルに対するモル比は、1 : 1 . 1 2 ~ 1 : 1 0 である。

【 0 0 4 1 】

さらにより好ましい実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールの α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルに対するモル比は、1 : 2 ~ 1 : 6 . 5 である。

【 0 0 4 2 】

最も好ましい実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコールの α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルに対するモル比は、1 : 2 ~ 1 : 5 である。

【 0 0 4 3 】

一実施形態において、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、本明細書に記載される1つ以上の実施形態を含む。一実施形態において、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、本明細書に記載される2つ以上の実施形態の組み合わせを含む。

10

【 0 0 4 4 】

リチウム塩

一実施形態において、本発明のプロセスは、少なくともA)リチウム塩(「成分A」)、B)ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノン、置換アルキルに置換されたヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分(「成分B」)、ならびにC)N-オキシル含有化合物(「成分C」)の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させることを含むエステル交換プロセスを含む。

【 0 0 4 5 】

一実施形態において、リチウム塩(成分A)は、単一のリチウム塩を含む。

20

【 0 0 4 6 】

一実施形態において、リチウム塩は、2つ以上のリチウム塩の混合物である。

【 0 0 4 7 】

一実施形態において、リチウム塩は、エステル交換プロセスを触媒するために既知であり、米国特許出願公開第2007/028784号に記載されているものなどの、混合塩触媒の一部である。

【 0 0 4 8 】

一実施形態において、リチウム塩は、一般式 $Li_n X$ を有するリチウム塩からなる群から選択され、式中、 n は、1 ~ 2 であり、 X は、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、重硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、アルコキシド(RO^- 、式中、 R は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキル基である)、フェノキシド、炭酸塩(すなわち、 CO_3^{2-})、重炭酸塩(すなわち、 HCO_3^-)、アルコネート(RCO_2^- 、式中、 R は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキルである)、アルケノエート(RCO_2^- 、式中、 R は、 $-C=C-$ または $-C=C(CH_3)-$ などのオレフィンである)、またはイオン性塩を形成することができる任意の他の安定なアニオン性部分からなる群から選択される。

30

【 0 0 4 9 】

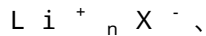
一実施形態において、リチウム塩は、一般式 $Li_n X$ を有するリチウム塩からなる群から選択され、式中、 n は、1 ~ 2 であり、 X は、水酸化物、酸化物、ハロゲン化物、硫酸塩、重硫酸塩、スルホン酸塩、リン酸塩、ホスホン酸塩、過塩素酸塩、硝酸塩、アルコキシド(RO^- 、式中、 R は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基である)、フェノキシド、炭酸塩(すなわち、 CO_3^{2-})、重炭酸塩(すなわち、 HCO_3^-)、アルコネート(RCO_2^- 、式中、 R は、1 ~ 8 個の炭素原子を有する直鎖状または分岐鎖状のアルキルである)、及びアルケノエート(RCO_2^- 、式中、 R は、 $-C=C-$ または $-C=C(CH_3)-$ などのオレフィンである)からなる群から選択される。

40

【 0 0 5 0 】

一実施形態において、リチウム塩は、上述された一般式 $Li_n X$ を有するリチウム塩であり、下記の構造を含んでもよく、

50



式中、 n は、1～2であり、 X は、 OH^- 、 O^{2-} 、ハロゲン化物 (Cl 、 Br 、 I 、及び F が含まれるが、これらに限定されない)、 OR^- 、 CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、及び $\text{R}'\text{CO}_2^-$ ；からなる群から選択され、式中、 R は、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基から、またはアリール基から選択され、 R' は、 $\text{C}_1 - \text{C}_8$ 直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、アリール基、または $\text{C}_1 - \text{C}_3$ アルケン基 ($-\text{C}=\text{C}-$ 、または $-\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ が含まれるが、これらに限定されない) から選択される。

【0051】

一実施形態において、リチウム塩は、水酸化リチウム、水酸化リチウム無水物、リチウムメトキシド、炭酸リチウム、塩化リチウム、酢酸リチウム、及びリチウムメタクリレート、ならびにこれらの組み合わせからなる群から選択される。

10

【0052】

一実施形態において、リチウム塩は、好ましくは、水酸化リチウム無水物を含む。

【0053】

一実施形態において、本発明のプロセスで用いられるリチウム塩の量は、反応混合物中のアルケンまたはポリエン含有アルコールの総モルに基づいて、0.1～10モル%、またはより好ましくは、0.5～5モル%、または最も好ましくは、1～2モル%である。

【0054】

一実施形態において、リチウム塩は、本明細書に記載される1つ以上の実施形態を含む。

20

【0055】

通常、本明細書に記載されるものなどのリチウム塩触媒は、エステル交換反応を開始する前に、反応物質から水が除去される場合に最適な状態で動作する。アルケンまたはポリエン含有アルコール及び α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルなどの出発反応物質中に時おり見出される低レベルの水は、例えば、 α 、 β 不飽和カルボン酸の少量のアルキルエステルが塔頂で蒸留されるまでの反応混合物の簡単な蒸留によって、リチウム塩の添加の前に除去され得る。通常、出発 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの5%未満が、アルコール/カルボン酸塩混合物から蒸留によって除去される。より好ましくは、出発 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの3%未満が、蒸留によって除去される。最も好ましくは、出発 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの2%未満が、蒸留によって除去される。

30

【0056】

一実施形態において、蒸留は、アルケンまたはポリエン含有アルコール及び α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを含有する組成物中の水レベルが、アルケンまたはポリエン含有アルコール及び α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを含む溶液の総重量に基づいて、0.10重量%未満、より好ましくは0.05重量%未満、最も好ましくは0.03重量%未満になるまで行われる。

【0057】

一実施形態において、水レベルは、リチウム塩を添加する前に、アルケンまたはポリエン含有アルコール及び α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを含む溶液の総重量に基づいて0.03重量%未満であることが最も好ましい。

40

【0058】

阻害剤

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコール及び α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、少なくとも2つの阻害剤の存在下で反応される。阻害剤は、本発明のプロセスによって形成された非対称ポリエンモノマーを含む、存在する α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルのモノマーが、エステル変換中及び貯蔵中に重合することを防止する。阻害剤はまた、下流の適合性のためのプロセス安定性に強い影響を与え得る。

【0059】

50

一実施形態において、阻害剤としては、酸素、ジエチルヒドロキシルアミン、ベンゾキノ、ヒドロキノ（H Q）、ヒドロキノのアルキルエーテルならびにそれらの誘導体（例えば、ヒドロキノのメチルエーテル（Me H Q）ならびにそれらの誘導体を含む）、フェノチアジン、2, 3 - ジヒドロキシルナフタレン、ジアルキルパラ - クレゾール（例えば、2, 6 - ジ - t - ブチルパラ - クレゾールを含む）、ジアルキル - 4 - ヒドロキシアニソール（例えば、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソールを含む）、ジアルキルヒドロキシアニソール（例えば、2, 5 - ジ - t - ブチルヒドロキシアニソールを含む）、トリアルキルフェノール（例えば、2, 4, 6 - トリ - t e r t - ブチルフェノールを含む）、ジアルキル - 6 - アルキルフェノール（例えば、2, 4 - ジメチル - 6 - t e r t - ブチルフェノール（トパノールA）を含む）、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6, - テトラ - アルキルピペリジニルオキシフリーラジカルならびにそれらの誘導体（例えば、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6, - テトラメチルピペリジニルオキシフリーラジカル（4 - ヒドロキシ - T E M P Oまたは4 - H T）ならびにそれらの誘導体を含む）、4 - メタクリロイルオキシ - 2, 2, 6, 6, - テトラアルキルピペリジニルオキシフリーラジカル（例えば、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オキシフリーラジカルを含む）、ならびに4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6, - テトラアルキルN - ヒドロキシピペリジン（例えば、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含む）、2, 2, 5, 5, - テトラアルキル - 3 - オキソピロリジン - 1 - オキシルフリーラジカルならびにそれらの誘導体（例えば、2, 2, 5, 5, - テトラメチル - 3 - オキソピロリジン - 1 - オキシルフリーラジカルを含む）、2, 2, 6, 6, - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシルフリーラジカルならびにそれらの誘導体（例えば、2, 2, 6, 6, - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルフリーラジカルを含む）、トリス（2, 2, 6, 6, - テトラアルキルピペリジン - 1 - オキシル - 4 - イル） - ホスファイトならびにそれらの誘導体（例えば、トリス（2, 2, 6, 6, - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル - 4 - イル） - ホスファイトを含む）、及びこれらの混合物が含まれるが、これらに限定されない。

【0060】

上述の例示の阻害剤において、アルキル基は、置換アルキル基または非置換のアルキル基であってもよい。

【0061】

一実施形態において、本発明のプロセスで用いられる阻害剤の総量は、アルケンまたはポリエン含有アルコールの重量に基づいて、少なくとも100ppm～最大3,500ppm、より好ましくは、最大2,500ppm、または最も好ましくは最大2,000ppmである。

【0062】

一実施形態において、反応混合物中の阻害剤の総量は、アルケンまたはポリエン含有アルコールの重量に基づいて、200～2,500ppmである。

【0063】

一実施形態において、少なくとも2つの阻害剤の組み合わせが用いられる。

【0064】

一実施形態において、少なくとも2つの阻害剤の組み合わせが用いられ、第1の阻害剤は、ヒドロキノまたはフェノール型の阻害剤（例えば、ヒドロキノ、アルキル置換フェノール、またはアルキル置換ヒドロキノを含む）であり、第2の阻害剤は、N - オキシル含有化合物である。

【0065】

一実施形態において、少なくとも2つの阻害剤の組み合わせが用いられ、第1の阻害剤（成分B）は、ヒドロキノ、アルキル置換フェノール、置換アルキルに置換されたフェノール、アルキル置換ヒドロキノ、置換アルキルに置換されたヒドロキノ、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を含み、第2の阻害剤（成分C）は、ピペリジニルオキシラジカル型阻害剤（環状構造上のアルキル基またはヒドロキシル基置換を

10

20

30

40

50

有するピペリジニルオキシラジカルを含む)を含む。

【0066】

一実施形態において、少なくとも2つの阻害剤の組み合わせが用いられ、第1の阻害剤(成分B)は、ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、アルキル置換ヒドロキノン、及びこれらの組み合わせからなる群から選択される成分を含み、第2の阻害剤(成分C)は、ピペリジニルオキシラジカル型阻害剤(環状環構造上のアルキル基またはヒドロキシル基置換を有するピペリジニルオキシラジカルを含む)を含む。

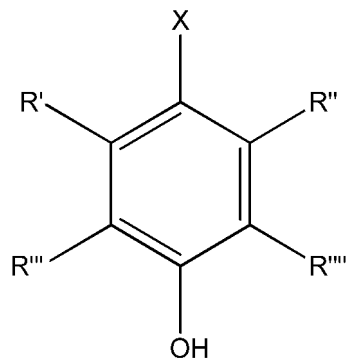
【0067】

一実施形態において、成分Bは、一般構造(IV)を有し、

【0068】

10

【化9】



(IV)

20

【0069】

式中、Xは、RまたはORであり、RはCH₃またはHであり、各R'、R''、R'''、R'''', 及びR''''は、独立して、H、1~20個の炭素を有する直鎖状もしくは分岐鎖状のアルキル基、または、単一の芳香族環もしくは一緒に融合した、共有結合した、あるいは共通の結合を共有する複数の芳香族環を含む芳香族基を含む芳香族基である。

【0070】

一実施形態において、成分Bは、MeHQ、MeHQの誘導体、及びHQからなる群から選択される。

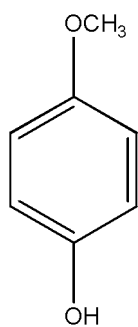
【0071】

30

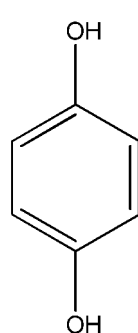
一実施形態において、成分(B)は、それぞれ下記の構造(V)及び(VI)に示されたMeHQまたはHQである。

【0072】

【化10】



(V)



(VI)

40

【0073】

一実施形態において、成分Bの濃度は、非対称ポリエンの重量に基づいて、50~3,000重量ppm、より好ましくは100~2,000重量ppm、最も好ましくは250~1,500重量ppmである。

【0074】

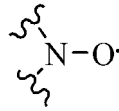
一実施形態において、第2の阻害剤は、N-オキシル含有化合物(成分C)を含む。本

50

明細書で使用される用語「N - オキシル含有化合物」とは、下記の構造フラグメントを含む任意の化合物及び / または化学物質を指し、

【 0 0 7 5 】

【 化 1 1 】



【 0 0 7 6 】

式中、「・」は、ラジカル（電子）を表し、各

10

【 0 0 7 7 】

【 化 1 2 】



【 0 0 7 8 】

は、4級炭素原子への共有結合の一部を表す。

【 0 0 7 9 】

一実施形態において、成分C（Nオキシル含有化合物）は、2, 2, 5, 5, -テトラメチル-3-オキソピロリジン-1-オキシルフリーラジカル、2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル、トリス（2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシル-4-イル）-ホスファイト及び4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル（4-ヒドロキシTEMPOまたは4-HT）、ならびにこれらの化合物の誘導体からなる群から選択される。

20

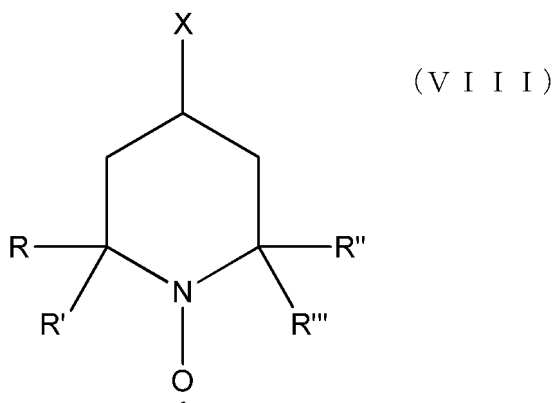
【 0 0 8 0 】

本明細書で使用する、用語「4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1-オキシルフリーラジカル」及び「4-ヒドロキシ-TEMPO」は、同義であり、構造（VIII）を有する化合物を指し、

【 0 0 8 1 】

【 化 1 3 】

30



40

【 0 0 8 2 】

式中、Xは、H、-OH、または-ORであり、各R - R' ' 'は、独立して、Hまたはアルキルである。一実施形態において、各R - R' ' 'は、好ましくはCH₃である。

【 0 0 8 3 】

一実施形態において、成分Cは、好ましくは、4-ヒドロキシTEMPO及びそれらの誘導体からなる群から選択される。

【 0 0 8 4 】

一実施形態において、成分Cは、好ましくは、4-ヒドロキシTEMPOである。

【 0 0 8 5 】

50

ある実施形態において、本明細書に記載されるプロセスで用いられる成分 C (N - オキシル含有化合物) の濃度は、成分 B のものよりも低い。

【0086】

一実施形態において、成分 C の濃度は、非対称ポリエンの重量に基づいて、50 ~ 250 重量 ppm、またはより好ましくは 75 ~ 125 重量 ppm である。

【0087】

非対称ポリエン

一実施形態において、本発明のプロセスは、「 α , β 不飽和カルボニル末端」と「C - C 二重結合末端」とを含有する非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのエステル交換プロセスである。本明細書に記載されるプロセスから得られる非対称ポリエンは、さらなる重合反応におけるモノマーとして有用である。

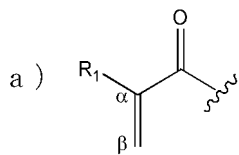
10

【0088】

一実施形態において、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、下記からなる群から選択される：

【0089】

【化14】



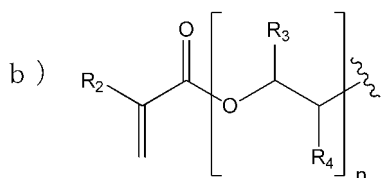
20

【0090】

(式中、 R_1 は、H または $C_1 - C_6$ アルキル (好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは CH_3) から選択される)、

【0091】

【化15】



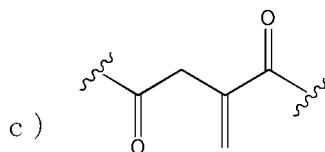
30

【0092】

(式中、 R_2 は、H または $C_1 - C_6$ アルキル (好ましくは $C_1 - C_3$ アルキル、より好ましくは CH_3) から選択され、 R_3 は、H、 CH_3 、または CH_2CH_3 から選択され、 R_4 は、H、 CH_3 、または CH_2CH_3 から選択され、 n は、1 ~ 50、または 1 ~ 20、またはさらに 1 ~ 10 である)、及び

【0093】

【化16】



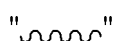
40

【0094】

上記構造 a) ~ c) において、記号

【0095】

【化17】



50

【 0 0 9 6 】

は、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」と非対称ポリエンの残りの化学構造との間の共有結合の中心における分岐点を表す。

【 0 0 9 7 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、上記に示した a) である。

【 0 0 9 8 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、次の、それぞれ上記に示した b) 及び c) からなる群から選択され、さらなる実施形態では、 R_3 及び R_4 の両方が H であるか、または R_3 が CH_3 もしくは CH_2CH_3 である場合には、 R_4 が H であり、または R_4 が CH_3 もしくは CH_2CH_3 である場合には、 R_4 が H である、b) である。

10

【 0 0 9 9 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、上記に示した b) である。さらなる実施形態では、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、上記に示した b) であり、またさらなる実施形態では、 R_3 及び R_4 の両方が H であるか、あるいは R_3 が CH_3 もしくは CH_2CH_3 である場合には、 R_4 が H であり、または R_4 が CH_3 もしくは CH_2CH_3 である場合には、 R_3 が H である、b) である。

20

【 0 1 0 0 】

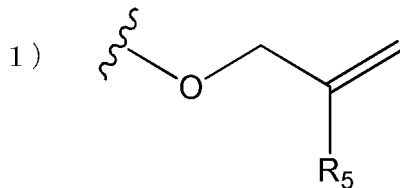
一実施形態において、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」は、上記に示した c) である。

【 0 1 0 1 】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、下記からなる群から選択される。

【 0 1 0 2 】

【 化 1 8 】



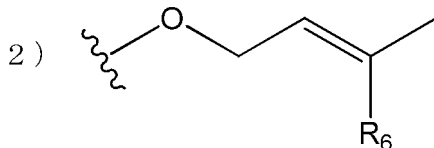
30

【 0 1 0 3 】

(式中、 R_5 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【 0 1 0 4 】

【 化 1 9 】



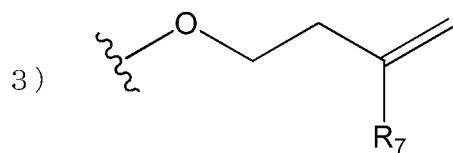
40

【 0 1 0 5 】

(式中、 R_6 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【 0 1 0 6 】

【化 2 0】

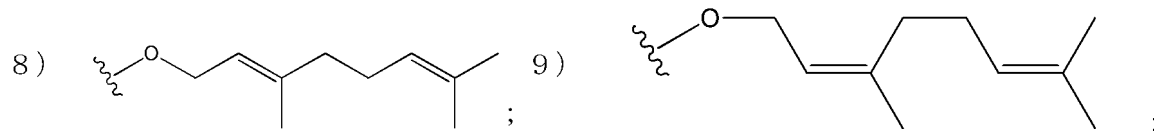
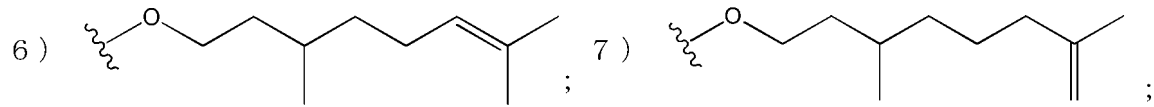
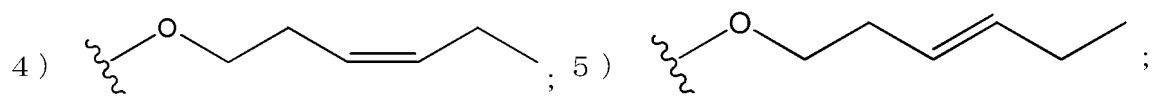


【 0 1 0 7】

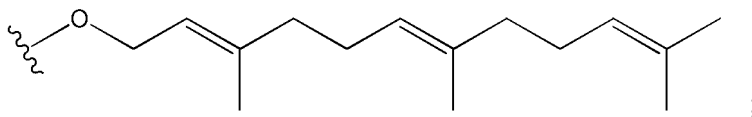
(式中、 R_7 は、H または $C_1 - C_6$ アルキルから選択される)、

【 0 1 0 8】

【化 2 1】

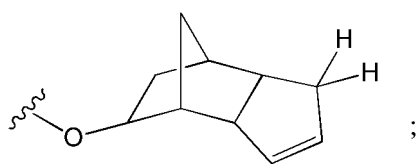


10)

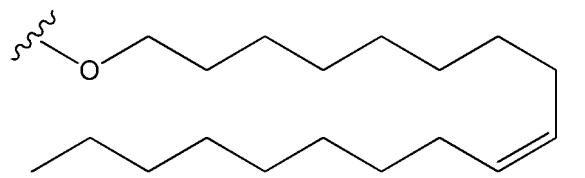


11)

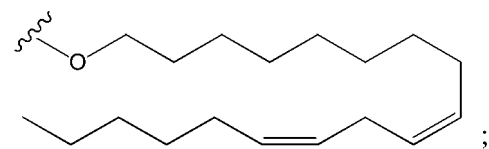
12)



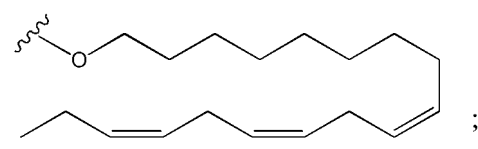
13)



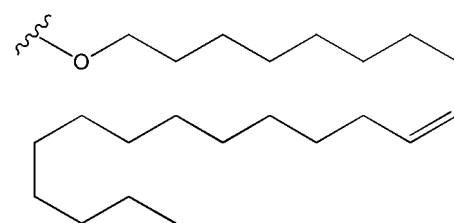
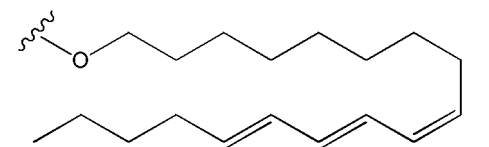
14)



15)

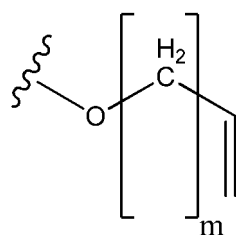


16)



; 及び

17)



【0109】

(式中、mは1～20である)。

【0110】

10

20

30

40

【化 2 2】



【0 1 1 1】

上記構造 1) ~ 17) において、記号は、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」と非対称ポリエンの残りの化学構造との間の共有結合の中心における分岐点を表す。

【0 1 1 2】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、以下の、それぞれ上記に示した 1) ~ 15) 及び 17) からなる群から選択される。

【0 1 1 3】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、以下の、それぞれ上記に示した 1)、2)、3)、4)、5)、6)、7)、8)、9)、10)、11)、12)、及び 17) からなる群から選択される。

【0 1 1 4】

一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、以下の、それぞれ上記に示した 1)、2)、3)、12)、及び 17) からなる群から選択される。

【0 1 1 5】

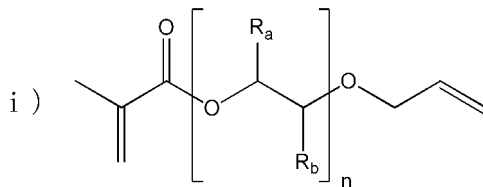
一実施形態において、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」は、以下の、それぞれ上記に示した 13)、14)、15)、及び 16) からなる群から選択される。

【0 1 1 6】

一実施形態において、非対称ポリエンは、下記からなる群から選択される。

【0 1 1 7】

【化 2 3】



【0 1 1 8】

(式中、 n は、1 ~ 50であり、さらに1 ~ 20であり、及びさらに1 ~ 10であり、 R_a は、Hまたはアルキル(好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、 R_b は、Hまたはアルキル(好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル)から選択され、好ましくは、 R_a 及び R_b は、(i) R_a 及び R_b の両方がHであり、(ii) R_a がメチルの場合には、 R_b はHであり、及び(iii) R_a がHの場合には、 R_b はメチルである、からなる群から選択される)、

【0 1 1 9】

10

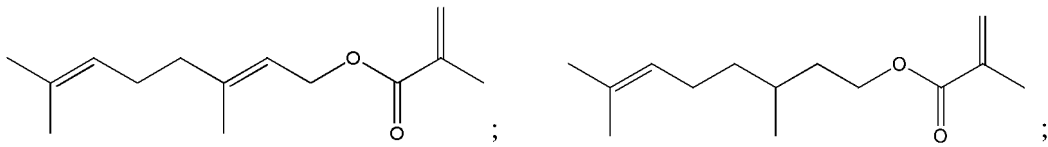
20

30

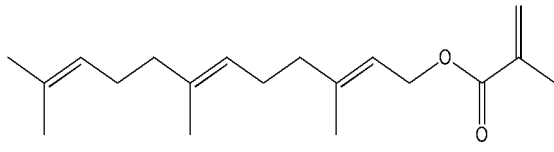
【化 2 4】

i i)

i i i)



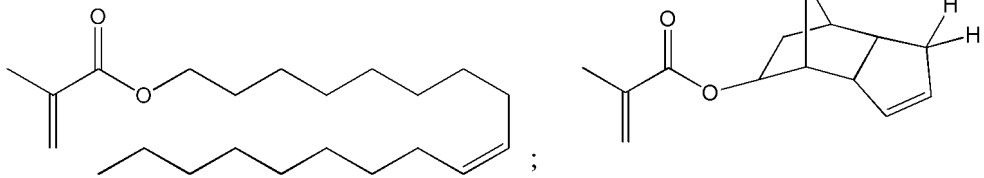
i v)



10

v)

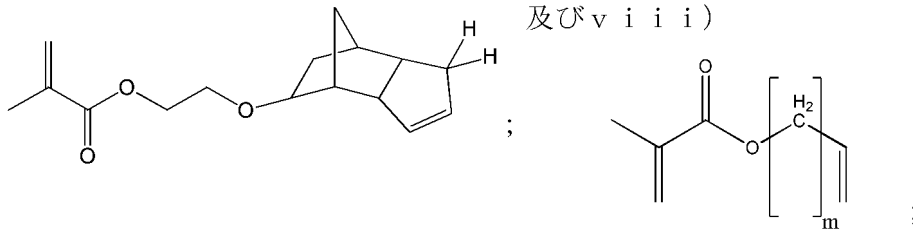
v i)



v i i)

及び v i i i)

20



【 0 1 2 0】

(式中、m は 1 ~ 2 0 である)。

【 0 1 2 1】

一実施形態において、非対称ポリエンは、以下の、それぞれ上記に示した i)、i i)、i i i)、i v)、及び v) からなる群から選択される。 30

【 0 1 2 2】

一実施形態において、非対称ポリエンは、以下の、それぞれ上記に示した i) 及び v) からなる群から選択される。

【 0 1 2 3】

一実施形態において、非対称ポリエンは、以下の、それぞれ上記に示した v i)、v i i)、及び v i i i) からなる群から選択される。

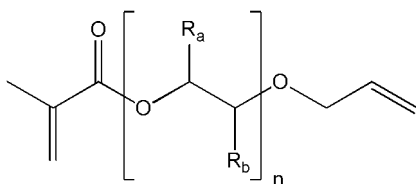
【 0 1 2 4】

一実施形態において、非対称ポリエンは、構造

【 0 1 2 5】

40

【化 2 5】



【 0 1 2 6】

を有するポリプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレート (P P G A E M A) であり、式中、n は、1 ~ 5 0 であり、さらに 1 ~ 2 0 であり、及びさらに 1 ~ 1 0 で 50

あり、 R_a は、H またはアルキル（好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル）から選択され、 R_b は、H またはアルキル（好ましくは、エチルまたはメチル、より好ましくはメチル）から選択され、好ましくは、 R_a 及び R_b は、(i) R_a 及び R_b の両方が H であり、(ii) R_a がメチルの場合には、 R_b は H であり、及び (iii) R_a が H の場合には、 R_b はメチルである、からなる群から選択される。

【0127】

非対称ポリエン組成物

ある実施形態において、本発明は、非対称ポリエン組成物を含む組成物を提供する。この組成物は、非対称ポリエン、阻害剤、及びリチウム塩を含み得る。

【0128】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物中に存在する阻害剤及び/またはそれらの誘導体（複数可）の総量は、75 ~ 3,500 ppm である。

【0129】

一実施形態において、少なくとも2つの阻害剤の組み合わせ（成分B及び成分C）が用いられる場合、非対称ポリエン組成物中に存在する第1の阻害剤及び/またはそれらの誘導体（複数可）（成分B）の量は、組成物の重量に基づいて、50 ~ 3,000 ppm であり、非対称ポリエン組成物中に存在する第2の阻害剤及び/またはそれらの誘導体（成分C）の量は、組成物の重量に基づいて、25 ~ 500 ppm である。

【0130】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物は、非対称ポリエンと、N-オキシル含有化合物及び/またはそれらの誘導体（複数可）である、好ましくは100 ppm 未満の第2の阻害剤（成分C）を含み、この ppm は、非対称ポリエンの重量に基づく。

【0131】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物は、非対称ポリエンと、好ましくは500 ppm ~ 1,500 ppm の第1の阻害剤（成分B）と、75 ppm の第2の阻害剤（成分C）を含み、この ppm は、非対称ポリエンの重量に基づく。

【0132】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物中に存在する第1及び第2の阻害剤（成分B及びC）の量は、質量平衡等式によって決定される。

【0133】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物は、4-HT、及び/またはそれらの誘導体からなる群から選択される100 ppm 未満の阻害剤と、2,000 ppm 未満のMeHQ及び/またはそれらの誘導体と、を含む（それぞれは、組成物の重量に基づく）。一実施形態において、4-HT及び/またはその誘導体の ppm での量は、質量平衡等式によって決定される。一実施形態において、MeHQ及び/またはそれらの誘導体の ppm での量は、HPLC または GC を用いて決定される。

【0134】

一実施形態において、この組成物は、非対称ポリエン、阻害剤、及びリチウム塩に加えて、未反応のアルケンまたはポリエン含有アルコール及び/または未反応の α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを含む。一実施形態において、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、2重量% ~ 10重量%、または2重量% ~ 8重量%、または2重量% ~ 6重量%、または2重量% ~ 4重量%の未反応アルケンまたはポリエン含有アルコールを含む。一実施形態において、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、10重量%未満、または8重量%未満、または6重量%未満の未反応アルケンまたはポリエン含有アルコールを含む。一実施形態において、この組成物は、マイケル付加物などの副産物を含んでもよい。一実施形態において、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、2重量% ~ 10重量%、または2重量% ~ 8重量%、または2重量% ~ 6重量%、または2重量% ~ 4重量%のマイケル付加物を含む。一実施形態において、この組成物は、組成物の総重量に基づいて、10重量%未満、または8重量%未満、または6重量%未満、または4重量%未満のマイケル付加物を含む。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 5 】

用途

一実施形態において、本発明は、本明細書に記載される本発明のプロセスで製造された非対称ポリエンを含む。

【 0 1 3 6 】

一実施形態において、非対称ポリエンまたは非対称ポリエン組成物は、ポリマーを形成するために用いられてもよい。一実施形態において、このポリマーは、エチレン系ポリマーである。一実施形態において、このポリマーは低密度ポリエチレン (L D P E) である。

【 0 1 3 7 】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物を用いて製造されたポリマー、ならびにポリマーブレンド、及び/または非対称ポリエンを含む組成物は、物品または物品の少なくとも1つの構成部品を形成するために用いられてもよい。

【 0 1 3 8 】

一実施形態において、非対称ポリエン組成物を用いて製造されたポリマー、ならびにポリマーブレンド、及び/または非対称ポリエンを含む組成物は、種々の基材への押出コーティング、単層または多層膜、成形物品 (例えば、ブロー成形、射出成形、または回転成形物品)、コーティング、繊維、及び織布もしくは不織布を含む有用な物品を製造するための様々な従来の熱可塑性製造プロセスで使用されてもよい。

【 0 1 3 9 】

一実施形態において、対称ポリエンを用いて製造されたポリマー、ならびにポリマーブレンド、及び/または非対称ポリエンを含む組成物は、透明度シュリンクフィルム、照合用シュリンクフィルム、キャストストレッチフィルム、サイレージフィルム、ストレッチフード、密閉剤、及びおむつ裏面シートが含まれるが、これらに限定されない様々なフィルムで用いられてもよい。

【 0 1 4 0 】

他の好適な用途としては、ワイヤ及びケーブル、ガスケットならびにガスケット用形材、接着剤、履物類の部品、及び自動車内装品が含まれるが、これらに限定されない。

【 0 1 4 1 】

エステル交換プロセス

ある実施形態において、本発明は、「 α , β 不飽和カルボニル末端」と「C - C 二重結合末端」とを含有する非対称ポリエンを含む組成物を形成するためのエステル交換プロセスであり、このプロセスは、少なくとも以下の成分: A) リチウム塩; B) ヒドロキノン、アルキル置換フェノール、またはアルキル置換ヒドロキノン; 及び C) N - オキシル含有化合物の存在下で、アルケンまたはポリエン含有アルコールを、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルと反応させ、非対称ポリエンを含む溶液を形成することを含み、非対称ポリエンの「 α , β 不飽和カルボニル末端」が、本明細書に記載される構造 a) ~ c) からなる群から選択され、非対称ポリエンの「C - C 二重結合末端」が、本明細書に記載される構造 1) ~ 17) からなる群から選択される。

【 0 1 4 2 】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコール、 α , β 不飽和カルボン酸エステル、リチウム塩 (成分 A)、及び阻害剤 (成分 B ならびに C) は、任意の順序で反応物に添加されてもよい。

【 0 1 4 3 】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコール、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル、及び阻害剤 (成分 B ならびに C) が先ず合わされ、その後リチウム塩 (成分 A) の添加が続く。別の実施形態では、 α , β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル及び阻害剤 (成分 B ならびに C) が先ず合わされ、その後アルケンまたはポリエン含有アルコールの添加、及び別個にリチウム塩 (成分 A) の添加が続く。

【 0 1 4 4 】

一実施形態において、最も好ましくは、アルケンまたはポリエン含有アルコール、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル、及び阻害剤（成分B及びC）が先ず合わされ、得られた混合物を加熱し、少量の α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを塔頂で蒸留し、原料（すなわち、アルケンまたはポリエン含有アルコール、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル、及び阻害剤）中に存在し得る低レベルの水を除去することに役立つ。脱水後に、リチウム塩（成分A）が反応物に添加される。

【0145】

一実施形態において、アルケンまたはポリエン含有アルコール、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル、阻害剤（成分BならびにC）、及びリチウム塩（成分A）がそれぞれ反応物に添加された後に、エステル交換を引き起こすために、反応混合物を60 超に、好ましくは70 ～140 の範囲である反応温度まで加熱する。

10

【0146】

一実施形態において、反応温度は、好ましくは70 ～125、より好ましくは80 ～120、または最も好ましくは85 ～100 である。

【0147】

一実施形態において、反応圧力は、通常、760 mmHg から減圧までである。好ましくは、反応圧力は、250 ～760 mmHg、またはより好ましくは400 ～760 mmHg である。

【0148】

一実施形態において、反応時間は、通常、3 ～48 時間、好ましくは5 ～18 時間、最も好ましくは6 ～12 時間である。

20

【0149】

一実施形態において、反応器塔頂部は、反応の α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステル〔例えば、（メタ）アクリレートエステル〕とアルコールとの間の、または α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルのエステル部分からの対応するアルコールであるアルコール2（例えば、メタノールが、メチルメタクリレートが関与するエステル交換反応から形成されることになる）との間の共沸混合物を確立することを助けるために、充填型もしくはトレイ型のいずれかの蒸留塔または他の手段を有することができる。共沸混合物は、通常、（メタ）アクリレート上の高濃度のアルコール2 から構成される。このようにして、副産物のアルコール2 は、（メタ）アクリレート原材料の最小限の損失で除去され得る。

30

【0150】

過剰な α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの除去

一実施形態において、本発明のプロセスは、過剰な α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを除去することを含む。

【0151】

一実施形態において、過剰な α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを除去するステップは、非対称ポリエン溶液を冷却し、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを蒸留することを含む。一実施形態において、この溶液は、50 未満まで冷却される。

【0152】

一実施形態において、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、ストレートリード型蒸留塔を用いて蒸留される。

40

【0153】

一実施形態において、蒸留速度は、蒸留が1 ～4 時間、好ましくは1 ～3 時間、またはより好ましくは1 ～3 時間、または最も好ましくは1 ～20 時間で完結するように維持される。

【0154】

一実施形態において、過剰な α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを除去するステップは、非対称ポリエン溶液を、好ましくは50 未満に冷却し、真空を適用し、 α ， β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを蒸留する前に、圧力を200 mmHg 以下まで

50

下げることを含む。

【0155】

一実施形態において、200 mmHg以下の圧力に到達した後、かつ α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルを蒸留する前に、溶液は、70以上の温度まで加熱される。

【0156】

一実施形態において、蒸留が1～4時間、好ましくは1～3時間、またはより好ましくは1～3時間、または最も好ましくは1～20時間で完結するように蒸留速度を得るために、蒸留中に圧力を減少させ、一方温度を上昇させる。一実施形態において、所望の蒸留速度を得るために、圧力を約1時間にわたって30 mmHgまで減少させ、温度をその1時間に88～92まで、または好ましくは90まで上昇させる。可能であれば、温度を88～92に、または好ましくは90に維持しながら、圧力を追加の15～30分間にわたってさらに減少させてもよい。

10

【0157】

一実施形態において、過剰な α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの除去は、非対称ポリエン溶液が、30 mmHg以下の圧力及び90の温度に達した後に、 α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルが塔頂部にそれ以上出現しない場合に完結する。一実施形態において、過剰な α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの除去は、クロマトグラフィーで測定される、非対称ポリエン溶液中の α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの量が、0.5重量%以下、または好ましくは0.5重量%未満である場合に完了する。

20

【0158】

一実施形態において、除去された過剰な α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルは、再循環され、本明細書で記載される、追加の非対称ポリエンを形成するために、アルケンまたはポリエン含有アルコールとのさらなる反応で用いられる。

【0159】

リチウム塩の除去

一実施形態において、本発明のプロセスは、非対称ポリエン溶液を濾過することを含む。非対称ポリエン溶液を濾過することは、溶液中に存在するリチウム塩（成分A）を除去することができる。

【0160】

一実施形態において、このプロセスは、10ミクロン以下のフィルター、または5ミクロン以下のフィルター、または2ミクロン以下のフィルター、または1ミクロン以下のフィルターを用いて、非対称ポリエン溶液を濾過することを含む。

30

【0161】

一実施形態において、本発明のプロセスは、非対称ポリエン溶液を冷却することを含む。

【0162】

一実施形態において、このプロセスは、非対称ポリエン溶液を、5以下の温度まで、または4以下の温度まで、または3以下の温度まで、または好ましくは2以下の温度まで冷却することを含む。

40

【0163】

ある実施形態において、本発明のエステル交換プロセスは、非対称ポリエン溶液を、10ミクロン以下のフィルター、または5ミクロン以下のフィルター、または2ミクロン以下のフィルター、または1ミクロン以下のフィルターを用いて、5以下の温度で濾過することを含む。

【0164】

一実施形態において、エステル交換及び/または過剰な α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの除去の後に、非対称ポリエン溶液の温度を、5以下まで降下させて、濾過前にリチウム塩を溶液から沈殿させる。

【0165】

50

一実施形態において、非対称ポリエン溶液は、10ミクロン以下のフィルター、または5ミクロン以下のフィルター、または2ミクロン以下のフィルター、または1ミクロン以下のフィルターを用いて、5以下、または4以下、または3以下、または好ましくは2以下、または好ましくは0未満の温度で濾過される。

【0166】

一実施形態において、非対称ポリエン溶液は、5以下、または4以下、または3以下、または好ましくは2以下の温度で濾過される。

【0167】

一実施形態において、また最も好ましくは、非対称ポリエン溶液が、0以下の温度で濾過される。

【0168】

いくつかの実施形態では、非対称ポリエン溶液は、濾過前にリチウム塩を沈殿させるために、5以下の温度で、少なくとも1時間、またはより好ましくは少なくとも2時間、または最も好ましくは少なくとも3時間の時間にわたって保持されてもよい。

【0169】

本出願人は、驚くべきことにかつ予期せずに、エステル交換及び/または過剰な α 、 β 不飽和カルボン酸のアルキルエステルの除去後に、非対称ポリエン溶液の温度を5以下に降下させ、及び他の添加剤またはフィルター補助を使用することなく、非対称ポリエン溶液を5以下の温度で濾過することが、その後、周囲温度で180日間にわたって放置した後であっても、可視的曇りが最終非対称ポリエン組成物中に観察されないように効果的にリチウム塩を除去することを発見した。

【0170】

一実施形態において、非対称ポリエン溶液を、1ミクロンまたはそれ以下のフィルターを用いて、5以下の温度で濾過することは、濾過後に周囲温度において最長24時間にわたって、または濾過後に最長72時間にわたって、または濾過後に最長60日間にわたって、または濾過後に最長180日間にわたって放置する際に、曇りをほとんどまたは全く示さない非対称ポリエン溶液ももたらす。

【0171】

定義

文脈上反対の意味の記述がない限り、前後関係から明示的であるか、または当該技術分野において慣例的な、全ての部及びパーセントは、重量に基づき、全ての試験法は、本開示の出願日の時点で最新のものである。米国特許実務の目的で、任意の参照された特許、特許出願または公開も、特に定義の開示に関して（本開示で具体的に提供されたいかなる定義にも矛盾しない限りにおいて）及び当該技術分野における一般的な知識に関して、それらの全体が、参照により組み込まれる（またはその等価な米国版も参照により組み込まれる）。

【0172】

本明細書で使用される用語「アルキル」は、飽和直鎖状、環状、または分岐状の炭化水素基を指す。好適なアルキル基の非限定的な例としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 t -ブチル、 i -ブチル（または2-メチルプロピル）等が含まれる。一実施形態において、このアルキルは、1~20個の炭素原子を有する。

【0173】

本明細書で使用される用語「置換アルキル」は、アルキルの任意の炭素に結合した1つ以上の水素原子が、ハロゲン、アリール、置換アリール、シクロアルキル、置換シクロアルキル、ヘテロシクロアルキル、置換ヘテロシクロアルキル、2-プロペニル（またはアリル）、ビニル、ハロアルキル、ヒドロキシ、アミノ、ホスフィド、アルコキシ、アミノ、チオ、ニトロ、不飽和炭化水素、及びこれらの組み合わせなどの別の基によって置き換えられている、前述したアルキルを指す。好適な置換アルキルとしては、例えば、ベンジル、トリフルオロメチル等が含まれる。

【0174】

本明細書で使用される用語「組成物」は、この組成物を含む材料の混合物、ならびにこの組成物の材料から形成される反応生成物及び分解生成物を含む。

【0175】

「～を含む (Comprising)」、「～を含む (including)」、「～を有する (having)」等の用語は、任意の追加の構成要素、ステップ、または手順の存在を除外するよう意図するものではない (同じものが具体的に開示されているか否かに関わらず)。いかなる疑念も回避するために、用語「～を含む (Comprising)」の使用を通して請求される全てのプロセスは、文脈上反対の意味の記述がない限り、1つ以上の追加のステップ、機器ならびに構成部品、及び/または材料を含む。対照的に、用語「～から本質的になる (consisting essentially of)」は、操作性に必須でないものを除いて、任意の他の構成要素、ステップ、または手順を、いかなる後続の列挙の範囲からも除外する。用語「～からなる (consisting of)」は、具体的に描写または列挙されていない任意の構成要素、ステップ、または手順を除外する。用語「または」は、特に明記しない限り、個別にならびに任意の組み合わせで列挙された構成員を指す。

10

【0176】

用語「ポリマー」は、同一または異なる種類のものであるかどうかに関わらず、モノマーを重合することによって調製される化合物を指す。総称ポリマーは、したがって、用語ホモポリマー (これは、微量の不純物が、ポリマー構造内に組み込まれ得るとの理解の下で、1種類のモノマーのみから調製されたポリマーを指す)、及び以下に定義される用語「インターポリマー」を包含する。微量の不純物は、ポリマー中に及び/またはポリマー内部に組み込まれてもよい。

20

【0177】

用語「インターポリマー」は、少なくとも2つの異なる種類のモノマーを重合することによって調製されるポリマーを指す。総称インターポリマーは、コポリマー (これは、2つの異なるモノマーから調製されるポリマーを指す)、及び2つ超の異なる種類のモノマーから調製されるポリマーを含む。

【0178】

本明細書で使用される用語「ブレンド」は、2つ以上の成分の混合物を指す。

30

【0179】

本明細書で使用される用語「ポリエン」は、2つ以上の炭素-炭素二重結合を有するポリ-不飽和化合物を指す。

【0180】

用語「エチレン系ポリマー」は、ポリマーの重量に基づいて、過半量の重合エチレンと、任意に、少なくとも1つのコモノマーとを含むポリマーを指す。

【0181】

本明細書で使用される用語「R1」、「R2」等は、化学構造の一部を形成する対応するR基を指すために、「R₁」、「R₂」等と互換的に使用される。同様に、用語「C1」、「C2」等は、それぞれ1つのまたは2つの炭素基を指すために、「C₁」、「C₂」等と互換的に使用される。

40

【0182】

試験法

反応中/反応後のポリマー観察：ポリマー観察は、反応ならびに生成サンプルの直接観察によって、及びまた溶媒希釈試験、その後の曇り度、固形物、ゲル、凝固物、紐状物質等の不良についての視認を介しての両方で決定される。溶媒希釈試験については、サンプルは、メタノール及びヘキサンの両方を用いて試験される。サンプルを調製するために、反応混合物が、1グラムの反応混合物または最終生成物を、メタノール希釈試験には、49グラムの無水メタノールと、ヘキサン希釈試験には、49グラムのヘキサンと混合することによって、種々の段階で評価される。いずれかの希釈試験を用いての5分後の、希釈

50

時の顕著な曇り発生は、ポリマーが形成されたこと、及び試験が失敗したことを示す。長期貯蔵安定性試験は、モノマーを54に配置することによって直接的に行われ、モノマーサンプルは、これらの試験法によるポリマー形成の証拠がなく、60日間存続する必要がある。これは、モノマーを商用利用の間に許容し得る貯蔵時間について適格であるとみなす。

【0183】

阻害剤濃度の決定のために、物質収支が採用される。

【0184】

阻害剤濃度はまた、HPLC法、ならびに当該技術分野において既知の他の方法によって決定されてもよい。

【0185】

実験

実施例1

【0186】

反応調製方法：4つ首2リットルフラスコに、機械的スターラ、窒素ガス供給中の8%の酸素用のスパージチューブ、及び受器に向かって蒸留物の量を、還流として塔に戻る蒸留物の量に対して制御する還流分割器に向かって蒸留物を誘導する頂部のコンデンサ（ここでは、受器は、圧力変換器によって制御されている真空源につながる）を備えた、10～15の多孔トレイ蒸留塔（または充填塔）を装備する。熱電対が、反応器のフラスコ内部に、及び塔の上方の塔頂空間内に、これらの場所において温度を監視かつ制御することを助けるために配置される。反応フラスコに、400グラムのポリプロピレングリコールモノアリルエーテル（2モル）、1000グラムのメチルメタクリレート（MMA）（10モル）、及び0.8グラムのヒドロキノンのメチルエーテル（MeHQ）を充填し、次いで封止する。実施例2では、0.04グラムの4-ヒドロキシ-TEMPO（4H-TEMPO）も添加される。加えて、0.2グラムのMeHQが塔頂部の受器に添加され、そこに集中しようとするMMAモノマーを抑制する。冷水（10）を、塔頂部コンデンサの冷媒側に供給する。機械的攪拌器をオンにし、100rpmに設定する。窒素スパージ流中8%の酸素を開始し、約10ml/分の流量で維持する。

【0187】

〔リチウム塩を添加する前の〕脱水：次いで、塔頂部の圧力が550mmHgになるまで真空を適用する。この圧力が達成されると、反応フラスコを、反応混合物が96～100の温度に達するまで、加熱マントルを介して加熱する。これらの条件下では、蒸留物が蒸留塔を満たし（蒸留塔トレイに流出することなく）、蒸留塔に完全に帰って還流するように設定される。塔頂部の温度が監視され、88～92の蒸留物温度を確立する。これらの条件が達成されると、蒸留物は、還流分割器を用いて、還流：蒸留物の10：1の割合で、この割合を制御するように進められる。このように、MMA充填の2～3%が塔頂部で受器に採取される。この時点で、蒸留物は、還流分割器を介して完全還流モードに戻るよう設定され、これと同時に水レベルが、反応混合物内でチェックされる。水レベルが0.03重量%超である場合、別の1～2%のMMAが塔頂部で採取されるまで、以前のように蒸留が継続され、水レベルがバッチ内で再度チェックされる。一旦反応混合物中の水レベルが、0.03重量%未満になれば、今度は、無水LiOHを充填するために、バッチが、40～60の範囲まで冷却される。

【0188】

エステル交換：バッチが40～60の範囲に冷却され、圧力が大気圧まで上昇されると、今度は、0.96グラム（0.04モル）の無水LiOHがバッチに添加され、反応器が再封止される。約10ml/分のスパージ速度及び100rpmのスターラ速度をなお適用しながら、塔頂部圧力が550mmHgを読み取るまで、真空が再度適用される。この圧力が達成されたら、反応器を96～100の温度まで再加熱し、この温度範囲を維持し、蒸留塔トレイに流出することなく、蒸留塔を蒸留物で満たす。塔頂部温度が、1～2時間にわたって、約80からおよそ56～58まで降下するために、完全

10

20

30

40

50

な還流が維持される。この塔頂部における温度降下は、形成するMMA/メタノール共沸混合物の確立の結果であり、これは、反応の過程に、最小のMMA損失でより速いメタノール除去を維持するために重要である。56 ~ 58 の塔頂部温度が維持されると同時に、蒸留物が2.3 : 1の還流 : 蒸留物の割合で進められる。塔頂部温度が、その後60を超えて上昇すると、今度は、塔頂部は、塔頂部温度が56 ~ 58 の範囲まで降下して戻るまで、完全還流モードに設定されねばならない。これが達成されると、塔頂部は、もう一度2.3 : 1の還流比に設定され得る。全体として、このステップに要する時間は、およそ4 ~ 8時間であり、GCまたはNMR分析のいずれかを用いて、蒸留物中に形成されたメタノールの量を測定することによって、または出発アルコールのポット中の対応するメタクリレートエステルへの変換を測定することによってのいずれかで、監視され得る。分析が、出発アルコールのエステル生成物への変換が、97%を超えることを確認すれば、今度は、バッチは過剰なMMAが取り除かれる。

10

【0189】

阻害剤とリチウム塩LiOHとのいくつかの組み合わせについて、エステル交換の速度がより遅いと、時には、反応を完結させるために、LiOHの余分な注入が必要とされる。これは、バッチ内での>97%に達しない変換と共に、塔頂共沸混合物の損失（すなわち、温度が、目標の56 ~ 58 の範囲まで降下しない）によって気づかされる。これらの場合には、追加の0.24グラム（0.01モル）のLiOHがバッチに添加され、さらなる変換において補助する。この作用は、通常、上述された共沸混合物の継続的な除去につながる。

20

【0190】

過剰なMMAの除去：アルコール変換が97%を超えると、バッチは50 未満に冷却され、蒸留塔の塔頂部が、ストレートリード蒸留塔で置き換えられる。窒素ガス流中の8%の酸素、攪拌器速度、及びコンデンサ温度について、初期条件が維持される。真空が適用され、塔頂圧力が、200 mmHg以下に降下する。この圧力が達成されると、バッチは70 に加熱され、MMAを蒸留することを開始する。良好な蒸留速度は、徐々にシステム圧力を減少させ、かつバッチ温度を上昇させることによって維持される。蒸留速度は、蒸留が1 ~ 4時間以内に、より好ましくは1 ~ 3時間以内に、最も好ましくは1 ~ 2時間以内に完結されるように維持される。これを達成するために、圧力を、約1時間にわたって、30 mmHgまで減少させ、一方温度もこの時間にわたって90 まで上昇させる。圧力をさらに低下させることが可能な場合、これは、88 ~ 92 のバッチ温度を維持しながら、追加の15 ~ 30分間にわたって達成されるべきである。バッチで30 mmHg未満及び90 に達した後に、MMAがもはや塔頂部にやってくるように思われない場合、サンプルが反応混合物から取り出され、クロマトグラフィーによって、残留MMAを測定する。MMAが、0.5重量%未満であれば、真空が空気で絶たれ、バッチは周囲温度まで冷却される。MMAレベルが0.5重量%を超える場合、今度は、バッチが30 mmHg未満及びさらに90 で、あと1時間さらに保持され、その後、MMAレベルを再度チェックする。

30

【0191】

リチウム塩除去：MMA除去ステップ後にバッチが冷却を開始すると、バッチ温度は、0 ~ 5 まで下降される。この温度において、リチウム塩のほぼ全てが、バッチから沈殿する。温度を0 ~ 5 に維持しながら、バッチは、1ミクロンのサイズのフィルターを通して濾過される。これによって、色が淡黄色から淡褐色である、透明なPPG AEMAモノマー生成物を得る。95%超の純粋である液体生成物の99.5%の収率に対して、モノマーの総重量は、533グラムである。

40

【0192】

実施例2 ~ 5

実施例2 ~ 5を、異なる阻害剤が、表1に詳説された種々の実施例で使用されたことを除けば、上述の通りに調製する。

【0193】

50

表 1 は、変換対時間に及ぼす、及び反応ならびに生成物安定性にも及ぼす特定の阻害剤の有益効果を示す。表 1 に列挙された阻害剤の量は、原材料の全ての充填が行われた出発混合物を基準にしている。ポリマー観察は、メタノール及びヘキサン希釈試験の両方を用いて行われる。

【 0 1 9 4 】

【 表 1 】

表1:変換対時間に及ぼす阻害剤の効果

実施例 番号	MeHQ ¹ (ppm)	4H- TEMPO ² (ppm)	PTZ ³ (ppm)	DEHA ⁴ (ppm)	>97%の 変換までの 時間	LiOH の 第2の 注入は？ ⁵	Rx後に 観察された ポリマー は？	長期貯蔵 時間中に 観察された ポリマー は？
1	590	0	0	0	10時間	あり	なし	あり
2	590	28	0	0	4時間	なし	なし	なし
3	590	0	400	0	12時間	あり	なし	なし
4	590	0	30	0	7時間後に ポリマーが 形成	—	あり	該当なし
5	590	0	0	164	1時間後に ポリマーが 形成	—	あり	該当なし

¹MeHQ=ヒドロキノンのメチルエーテル

²4H-TEMPO=4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6, -テトラメチルピペリジン-1
-オキシラジカル

³PTZ=フェノチアジン

⁴DEHA=ジエチルヒドロキシルアミン

⁵LiOHの第2の注入は、バッチに添加されたLiOHの元の量の1/4に等しい。

【 0 1 9 5 】

表 1 に示されるように、阻害剤の特定の組み合わせは、より安定なモノマー生成物をもたらす。実験 2 及び 3 については、MeHQを一次阻害剤（成分 B）として用い、これと共にいくつかの4H-TEMPOまたはPTZを二次阻害剤（成分 C）として用いることが、エステル交換反応の直後及び長期貯蔵後の両方で、重合の証拠を示さないモノマー生成物をもたらした。とりわけ、本出願人は、驚くべきことに、かつ予期せずにMeHQ及び4H-TEMPOの阻害剤の組み合わせが、安定な生成物をもたらすのみならず、MeHQ単独を用いること（すなわち、>97%の変換に達するまで10時間）及びPTZと共にMeHQを用いること（すなわち、>97%の変換に達するまで12時間）と比べて、減少した反応時間を示す（すなわち、>97%の変換に達するまで4時間）ことも発見した。

【 0 1 9 6 】

実施例 6 ~ 1 1

実施例 6 ~ 1 1 を、0.8 グラムのヒドロキノンのメチルエーテル（MeHQ）及び0.04 グラムの4-ヒドロキシ-TEMPO（4H-TEMPO）が、実施例 6 ~ 1 1 の

それぞれについての阻害剤として採用され、及び異なる沈殿ならびに濾過温度が、表 2 に概説されるように用いられることを除けば、上記一般手順に従って記載された通りに調製する。

【 0 1 9 7 】

表 2 は、より低い温度がリチウム塩の除去に及ぼす有益効果を示す。

【 0 1 9 8 】

【表 2】

表2:沈殿／濾過温度のリチウム塩の除去に及ぼす効果

実施例 番号	濾過温度 (℃)	濾過時の外観	濾過後30 分の外観	濾過後24 時間の外観	濾過後72 時間の外観	濾過後60 日の外観
6	20	わずかな曇り	もや状	もや状	もや状	もや状
7	15	透明	もや状	もや状	もや状	もや状
8	10	透明	透明	もや状	もや状	もや状
9	5	透明	透明	透明	もや状	もや状
10	2	透明	透明	透明	透明	透明
11	0	透明	透明	透明	透明	透明

¹³日後に、曇りを引き起こす沈殿物が、容器の底に集まる。60日間の放置後、サンプルは、容器の底に集まった固形物を有して透明に見える。しかしながら、サンプルを振盪すると、これらは再びもや状になる。したがって、60日間の貯蔵時間についての「もや状」の表示は、振盪後のものである。

【 0 1 9 9 】

表 2 に示されるように、5 以下の温度で濾過されたこれらの実験のみが、24 時間超にわたって、透明かつ曇りがない状態のままである最終モノマー組成物をもたらした。2

以下の温度で濾過されたこれらの実施例は、6ヶ月間にわたって透明かつ曇りがない状態のままであった。濾過温度を5 以下に、または2 以下に低下させることによって、添加剤及び／または濾過助剤を必要とすることなく、リチウム塩を許容可能なレベルまで除去することが可能であった。これらの添加剤を排除することは、廃棄のための低コスト及び環境に優しい過程（すなわち、より少ない廃棄物）をもたらす。対照的に、5 超の温度で濾過された全ての溶液は、比較的短時間の後に（すなわち、24 時間以内に）曇りの証拠を示した。

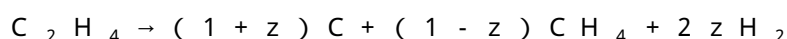
【 0 2 0 0 】

実施例 12 ~ 20 - 低密度ポリエンバッチ反応器処理の安定性試験

従来の低密度ポリエチレン（LDPE）は、良好な加工適性を有するが、フィルム及び／または押出コーティング用途で用いられる場合には、増大された溶融強度がさらに望ましい。このようなポリマーは、本明細書で記載されるものなどの非対称ポリエンを用いて生成され得る。しかしながら、良好な反応器安定性を備える重合条件下でこのようなポリマーを生成する必要性がある。

【 0 2 0 1 】

十分に高い圧力ならびに温度下で、または発火源の存在下で、エチレンは、炭素、メタン及び水素に分解することができる。以下のメカニズムは、「Explosive decomposition of compressed ethylene」、Chemie Ingenieur Technik（1994）、66（10）、1386 - 1389にZimmermann T. 及びLufth G. によって記載されており、



式中、z は、0 ~ 1 の範囲であり、圧力及び温度に依存する。これは、装置損傷につな

がり得る非常に高い温度及び圧力をもたらす、暴走反応の結果をもたらす。エチレンの分解は、「Safety engineering studies on the explosive decomposition of compressed ethylene」、Chemie Ingenieur Technik (1995)、67 (7)、862 - 864、「Thermal decomposition of Ethylene-comonomer mixtures under high pressure」、AIChE Journal (1999)、45 (10)、2214 - 2222、及び「Effect of reactor contamination on highly compressed ethylene」、Chemie Ingenieur Technik (2000)、72 (12)、1538 - 1541に報告されているように、Luft及びその他によって、広範に研究されてきた。Zhangらもまた、「Runaway phenomena in low-density polyethylene autoclave reactors」、AIChE Journal (1996)、42 (10)、2911 - 2925中にこの現象を記載している。

【0202】

上記メカニズムによって表される、追加のラジカルを過酸化物からのもの全体に提供し得る、したがって、暴走反応に必要とされる温度を提供し得る、LDPE製造技術中に導入されるあらゆる新規化合物は、理想的には、分解感度について試験される。プロセス中に、各化合物がラジカルのベースラインレベルまでシフトする傾向は、考慮されねばならない。場合によっては、ある化合物は、反応器内に注入された他の材料に依存するラジカルを生成し得る。その他の場合、2つの化合物間の相互作用が、追加のラジカルを生成し得る。

【0203】

LDPEバッチ反応器処理の安定性試験については、Albertsら、「Thermal decomposition of Ethylene-comonomer mixtures under high pressure」、AIChE Journal (1999)、45 (10)、2214 - 2222により記載されるセットアップが用いられる。このセットアップは、反応の暴走の試験用に設計されている。オートクレーブ反応器（またはセル）の容量は、215mlである。壁温度は、実験用に、250の始発温度を達成するために、セルの外側を電気加熱することによって制御される。セルは、暴走反応中に発生する高温及び高圧に起因するモーターに対するいかなる損傷も防止するために、攪拌器なしに設計される。混合がないこと及び動作のバッチモードは、低密度ポリエチレン管状反応器内の挙動のより保守的な（極端な場合の）表現を提供すると考えられている。

【0204】

反応の暴走可能性を試験するために以下の手順が適用される。（1）オートクレーブが、エチレンでパージされ、始発温度に加熱され、（2）オートクレーブが、エチレンで、約1400バールまで加圧され、（3）反応器内に注入されたエチレン中で100mol ppmを達成するために、ジターシャリーブチルペルオキシド（DTBP）及び十分なプロピレングリコールアリルエーテルメタクリレート（PPG AEM）が、投入容器内で一緒に混合され、次いで酸素を除去するために、窒素でパージされ、（4）必要ならば、いずれの場合も注入容量が1mlであることを確実にするために、ヘプタンが溶媒として添加され、（5）この混合物が、反応器の入口で注入管に添加され、及び（5）エチレンが反応器内に流され、注入管の内容物を反応器に対して押して、反応器を最大1900バールまで加圧する。

【0205】

表3は、実験に用いられたDTBP及び4-HTの対応する量、ならびにベースアルコール（PPG AEMを生成するために用いられたアルコール）中の過酸化物に起因する活性酸素の量を示す。エチレン中の4-HTの量は、PPG AEMを生成する場合、質量平衡法から決定されたPPG AEM中の4-HTの重量フラクションに基づいた。反応成分

の注入後 30 秒の反応器の温度 (T @ 30 s) を記録し、この結果が、各実験に含まれる。

【 0 2 0 6 】

実験 12 ~ 15 は、T @ 30 s が、同量の DTBPT を用いる場合、4 - HT の量が増加するに連れて上昇することを示している。実験 16 及び実験 17 は、同一濃度の DTBPT において、T @ 30 s が、過酸化物に起因して非常に低い量の活性酸素を有した、ベースアルコールから生成された PPGAEM による実験で、非常に低かったことを示している。実施例 16 ~ 20 は、過酸化物のために非常に低い量の活性酸素を有した、ベースアルコールから生成された PPGAEM による実験に、より高い量の DTBPT を用いることが可能であったことを示している。全体として、実験 12 ~ 20 は、ラジカルまたは化合物全体のより高程度の制御を通しての反応暴走性分解反応を回避するための改善された能力を示しており、この能力は、4 - HT 及び PPGAEM を生成するために用いられたベースアルコール中の過酸化物を最小限に抑える場合、高圧低密度重合プロセス中でエチレンの重合を開始することができるものである。

10

【 0 2 0 7 】

【 表 3 】

表3:低密度ポリエチレンバッチ反応器処理の安定性試験

実施例 番号	エチレン中の PPGAEMの モルppm	エチレン中の4 -HTの重量 ppm	ベースアルコール 中の過酸化物(活性 酸素の重量ppm)	T@30s (℃)	エチレン中 のDTBPTの モルppm
12	100	0	1000	290	2
13	100	457	1000	300	2
14	100	75	1000	296	2
15	100	75	1000	296	2
16	100	75	1000	299	2. 2
17	100	75	1000	309	2. 3
18	100	72	4	297	2. 3
19	100	72	4	297	2. 4
20	100	72	4	308	2. 6

20

30

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/066745

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C67/03 C08F210/02 C08F2/38
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2013/237678 A1 (OSBY JOHN O [US] ET AL) 12 September 2013 (2013-09-12) the whole document -----	13-15
X	US 3 542 749 A (ANSPON HARRY D) 24 November 1970 (1970-11-24) the whole document -----	13-15
X	US 2013/090492 A1 (GOOSSENS THOMAS PETER ANNE [BE] ET AL) 11 April 2013 (2013-04-11) examples 6-8, 11-13 -----	1-12
X	JP 2002 201159 A (MITSUBISHI RAYON CO) 16 July 2002 (2002-07-16) the whole document -----	1-12
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2015

Date of mailing of the international search report

13/02/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Balmer, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/US2014/066745

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2008/194861 A1 (SCHMITT BARDO [DE] ET AL) 14 August 2008 (2008-08-14) the whole document -----	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/US2014/066745

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2013237678 A1	12-09-2013	AR 083592 A1 CA 2816287 A1 CN 103282391 A EP 2632961 A1 JP 2013540877 A KR 20140000254 A SG 190030 A1 US 2013237678 A1 WO 2012057975 A1	06-03-2013 03-05-2012 04-09-2013 04-09-2013 07-11-2013 02-01-2014 28-06-2013 12-09-2013 03-05-2012
US 3542749 A	24-11-1970	NONE	
US 2013090492 A1	11-04-2013	CN 103140287 A EP 2582453 A2 JP 2013533861 A KR 20140002591 A US 2013090492 A1 WO 2011157645 A2	05-06-2013 24-04-2013 29-08-2013 08-01-2014 11-04-2013 22-12-2011
JP 2002201159 A	16-07-2002	JP 4065676 B2 JP 2002201159 A	26-03-2008 16-07-2002
US 2008194861 A1	14-08-2008	AU 2006290941 A1 BR PI0615874 A2 CA 2622353 A1 CN 101203478 A DE 102005044250 A1 EP 1924547 A1 JP 5080473 B2 JP 2009507881 A KR 20080044301 A NZ 564132 A US 2008194861 A1 WO 2007031384 A1 ZA 200802414 A	22-03-2007 31-05-2011 22-03-2007 18-06-2008 29-03-2007 28-05-2008 21-11-2012 26-02-2009 20-05-2008 29-04-2011 14-08-2008 22-03-2007 28-01-2009

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(74)代理人 100092783

弁理士 小林 浩

(74)代理人 100095360

弁理士 片山 英二

(74)代理人 100120134

弁理士 大森 規雄

(74)代理人 100128484

弁理士 井口 司

(74)代理人 100104282

弁理士 鈴木 康仁

(72)発明者 ロバート・ウィルチンスキ

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 19067 ヤードリー サイロ・ロード 1506

(72)発明者 クリストファー・アール・エディ

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン ウォルナット 607

(72)発明者 ジョン・オー・オズビー

アメリカ合衆国 テキサス州 77566 レイク・ジャクソン カタルパ・ストリート 109

(72)発明者 ラン・ティー・ピー・ホアン・グエン

アメリカ合衆国 ペンシルベニア州 18902 ドイルスタウン モリソン・ウェイ 3730

Fターム(参考) 4H006 AA02 AA03 AB46 AC48 BA03 BA29 BA94 BJ30 BP10 BP20

KA03 KC14 KE00

4H039 CA66 CD30