

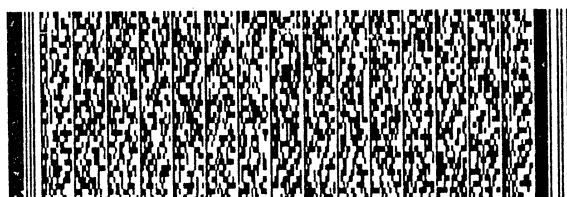
|                |              |
|----------------|--------------|
| 申請日期: 89.11.27 | 案號: 89125158 |
| 類別: 公報本        |              |

(以上各欄由本局填註)

# 發明專利說明書

500718

|        |                    |                                                                                                           |
|--------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 一、發明名稱 | 中文                 | 於乙烯基化合物中的N-氧化化合物的安定化方法                                                                                    |
|        | 英文                 | METHOD OF STABILIZING N-OXYL COMPOUNDS IN VINYL COMPOUNDS                                                 |
| 二、發明人  | 姓名<br>(中文)         | 1. 坂元 一彦<br>2. 世良田 直紀<br>3. 上野 晃嗣<br>4. 中原 整                                                              |
|        | 姓名<br>(英文)         | 1. Kazuhiko SAKAMOTO<br>2. Naoki SERATA<br>3. Kouji UENO<br>4. Sei NAKAHARA                               |
|        | 國籍                 | 1. 日本 2. 日本 3. 日本 4. 日本                                                                                   |
|        | 住、居所               | 1. 日本國兵庫縣姬路市田寺東4丁目25-5<br>2. 日本國兵庫縣姬路市網干區濱田931-11<br>3. 日本國兵庫縣姬路市網干區和久277<br>4. 日本國兵庫縣姬路市網干區和久448-1-1-509 |
| 三、申請人  | 姓名<br>(名稱)<br>(中文) | 1. 日本觸媒股份有限公司                                                                                             |
|        | 姓名<br>(名稱)<br>(英文) | 1. Nippon Shokubai Co., Ltd.                                                                              |
|        | 國籍                 | 1. 日本                                                                                                     |
|        | 住、居所<br>(事務所)      | 1. 日本國大阪府大阪市中央區高麗橋4丁目1番1號                                                                                 |
|        | 代表人<br>姓名<br>(中文)  | 1. 柳田 浩                                                                                                   |
|        | 代表人<br>姓名<br>(英文)  | 1. Nippon Shokubai Co., Ltd.                                                                              |



|       |     |
|-------|-----|
| 申請日期： | 案號： |
| 類別：   |     |

(以上各欄由本局填註)

|                                                                                     |                     |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|-----------------------|
| 發明專利說明書                                                                             |                     |                       |
| 一、<br>發明名稱                                                                          | 中 文                 |                       |
|                                                                                     | 英 文                 |                       |
| 二、<br>發明人                                                                           | 姓 名<br>(中文)         | 5. 上岡 正敏              |
|                                                                                     | 姓 名<br>(英文)         | 5. Masatoshi UEOKA    |
|                                                                                     | 國 籍                 | 5. 日本                 |
|                                                                                     | 住、居所                | 5. 日本國兵庫縣姬路市八代綠丘町6-21 |
| 三、<br>申請人                                                                           | 姓 名<br>(名稱)<br>(中文) |                       |
|                                                                                     | 姓 名<br>(名稱)<br>(英文) |                       |
|                                                                                     | 國 籍                 |                       |
|                                                                                     | 住、居所<br>(事務所)       |                       |
|                                                                                     | 代表人<br>姓 名<br>(中文)  |                       |
|                                                                                     | 代表人<br>姓 名<br>(英文)  |                       |
|  |                     |                       |

本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

日本 JP

1999/12/24 11-368430

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



## 五、發明說明 (1)

### 發明背景

### 發明領域：

本發明涉及一種在乙烯基化合物中穩定N-氧化化合物的方法。

### 相關技術描述：

眾所周知，通過光照和加熱，乙烯基化合物例如（甲基）丙烯酸和酯容易發生聚合。為了防止乙烯基化合物的聚合反應，在其中添加了各種聚合反應抑制劑。

JP-B-4-14121描述了採用N-氧化化合物，例如雙-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶氧基)-癸二酸酯，作為乙烯基化合物的聚合反應抑制劑。

### 發明概述

我們已經研究了乙烯基化合物在保存或運輸過程中的穩定性，該乙烯基化合物中已添加了N-氧化化合物作為聚合反應抑制劑，我們發現：在上述乙烯基化合物中，這些N-氧化化合物隨時間而減少，因此，這種乙烯基化合物不能穩定地保存或運輸。

鑒於上述情況，本發明的一個目的在於提供一種在乙烯基化合物中穩定N-氧化化合物方法。

我們已經發現，通過使乙烯基化合物中的N-氧化化合物與一種N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和一種2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存，可以降低N-氧化化合物



## 五、發明說明 (2)

隨時間的減少量，這樣就完成了本發明。

根據本發明，提供了一種通過使乙烯基化合物中的N-氧化合物與一種N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和一種2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存，來穩定乙烯基化合物中的N-氧化合物的方法。

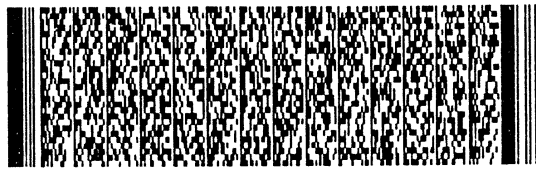
根據本發明，加入到乙烯基化合物中作為穩定劑的N-氧化合物的濃度降低得到了控制，這樣，該乙烯基化合物就可以穩定地保存。更特別地是，根據本發明，可控制乙烯基化合物中N-氧化合物的濃度降低，這樣，在處理該乙烯基化合物的情況下，例如保存在罐中，通過油槽汽車來運輸以及用管道運輸，就可以穩定地保存該乙烯基化合物。

從下列優選實施方案的描述中清楚可見本發明的上述目的、特點和優點以及其他的目的、特點和優點。

## 優選實施方案描述

本發明所採用的乙烯基化合物是一種具有乙烯鍵，並且在製備或處理過程中可聚合的化合物，並且可包括例如(甲基)丙烯酸和酯，以及丙烯腈。其中，更優選(甲基)丙烯酸和酯。

作為丙烯酸酯的代表，可列舉丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸2-羥乙酯和丙烯酸2-羥丙酯等。作為甲基丙烯酸酯的代表，可列舉甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸2-羥乙酯和甲基丙烯酸2-

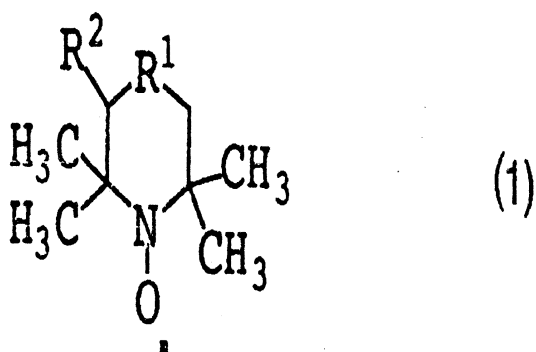


## 五、發明說明 (3)

經丙酯等。

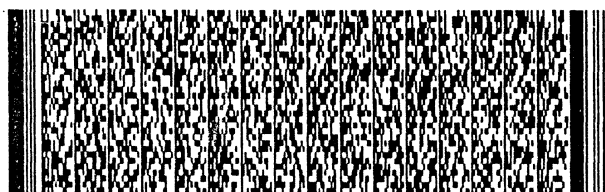
只要可以阻礙乙烯基化合物的聚合反應，則對N-氧化化合物的用量不作特別限制，但是基於100重量份乙烯基化合物，其用量範圍可為0.0005-0.1重量份。

本發明所採用的N-氧化化合物不受特別限制，但是可包括常用於阻礙乙烯基化合物發生聚合反應的N-氧化化合物。其中優選2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物，其通式如下：



其中， $R^1$  代表  $\text{CHOH}$ 、 $\text{CHCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHOCH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHCOOH}$  或  $\text{C}=\text{O}$ ， $R^2$  代表氫原子或  $\text{CH}_2\text{OH}$ 。

作為2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物的代表，可列舉4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物、4-氧代-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物和4-羧基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物等。可以單獨使用上述N-氧化化合物，或者是結合使用兩種或多種N-氧化化合物。其中，優選4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物和4-氧代-2,2,6,6-四甲基



## 五、發明說明 (4)

哌啶氧基化合物，最優選4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氧基化合物。

作為N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的代表，可列舉1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶和1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。可以單獨使用上述N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物，或者是結合使用兩種或多種N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物。

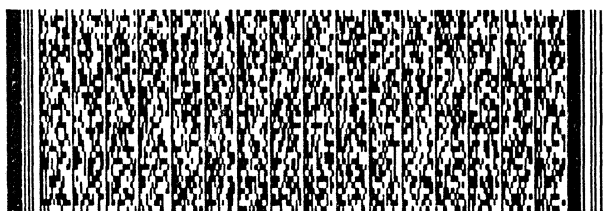
只要N-氧化合物的量隨時間的減少得到了控制，則對N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量不作特別限制，但是基於100重量份N-氧化合物，其範圍可以為0.01-500重量份，優選為0.1-150重量份。

作為2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的代表，可列舉2,2,6,6-四甲基哌啶和4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶等。可以單獨使用2,2,6,6-四甲基哌啶化合物，或者是結合使用兩種或多種2,2,6,6-四甲基哌啶化合物。

只要N-氧化合物的量隨時間的減少得到了控制，則對2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量不作特別限制，但是基於100重量份N-氧化合物，其範圍可以為0.01-500重量份，優選為0.1-150重量份。

將N-氧化合物、N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和2,2,6,6-四甲基哌啶化合物加入到乙烯基化合物中的方法不受特別限制，它們可以單獨加入或者同時加入。

本發明所用的乙烯基化合物可包括在其製備中所生成的副產物雜質，或者是由原材料衍生得到的雜質。當乙烯



## 五、發明說明 (5)

基化合物使用丙烯酸時，即使含有水、例如乙酸這樣的有機酸和例如丙烯醛這樣的醛等，本發明也具有有利的穩定效應。

在本發明中，可另外將慣用的聚合反應抑制劑，例如吩噻嗪、甲醌、二烷基二硫代甲氨酸銅、乙酸錳和對苯二胺等，加入到乙烯基化合物中。只要慣用的聚合反應抑制劑是常用的，其用量就不受特別限制，但是基於100重量份乙烯基化合物，其範圍可為0.0005-0.1重量份。

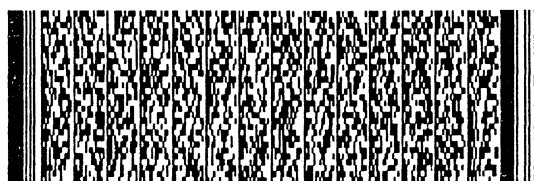
根據本發明，在處理乙烯基化合物的情況下，例如保存在罐中，通過油槽汽車來運輸或者是通過管道來運輸時，乙烯基化合物中N-氧化合物量的減少可得到有效控制或抑制。因此，也可以防止乙烯基化合物發生聚合反應。

## 實施例

下列實施例描述了幾個優選實施方案來闡述本發明。但是應理解，本發明並不傾向於受這些具體實施方案的限制。

通過液相色層分析測定4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物（稱作“4H-TEMPO”）、1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶（稱作“1,4DH-TEMP”）和4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶（稱作“4H-TEMP”）的數量。

## 實施例



## 五、發明說明 (6)

分別在各個樣品管中，通過將一種具有下列表1所列組分和濃度的穩定劑溶解在丙烯酸中，來製備丙烯酸溶液樣品，其中，已經通過蒸餾除去了上述丙烯酸中的聚合反應抑制劑。於室溫（25℃）下保存上述樣品。測定各個樣品從溶解後30分鐘到10小時內丙烯酸中的4H-TEMPO濃度。所得結果列於下列表2中。

表 1

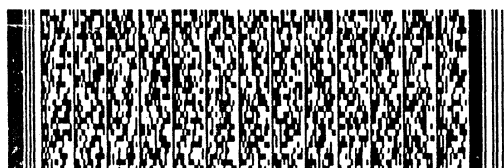
穩定劑的濃度 (ppm)

|           | 4H-TEMPO | 1,4DH-TEMP | 4H-TEMP |
|-----------|----------|------------|---------|
| 1 (實施例)   | 100      | 100        | 100     |
| 2 (實施例)   | 96       | 2          | 2       |
| 3 (對比實施例) | 100      | 200        | —       |
| 4 (對比實施例) | 100      | —          | 200     |
| 5 (對比實施例) | 100      | —          | —       |

表 2

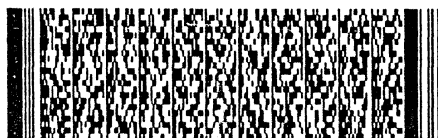
4H-TEMPO 的濃度 (ppm)

|           | 30 分鐘後 | 2 小時後 | 5 小時後 | 10 小時後 |
|-----------|--------|-------|-------|--------|
| 1 (實施例)   | 100    | 100   | 100   | 98     |
| 2 (實施例)   | 92     | 77    | 70    | 65     |
| 3 (對比實施例) | 62     | 45    | 32    | 21     |
| 4 (對比實施例) | 58     | 43    | 30    | 18     |
| 5 (對比實施例) | 49     | 31    | 22    | 13     |



## 五、發明說明 (7)

從以上表格清晰可見，與對比實施例相比，  
4H-TEMPO，即在本發明中用作乙烯基化合物的穩定劑的N  
-氧化物，其減少得到控制。



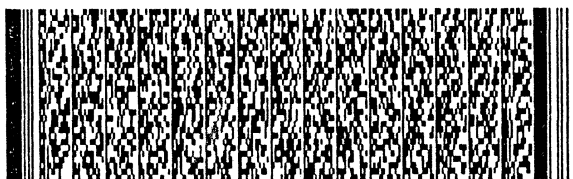
圖式簡單說明

四、中文發明摘要 (發明之名稱：於乙烯基化合物中的N-氧化化合物的安定化方法)

本發明的目的在於防止乙烯基化合物中的N-氧化化合物的數量隨時間而減少。通過使N-氧化化合物、N-羥基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物和2, 2, 6, 6-四甲基哌啶化合物共存於乙烯基化合物中，抑制了N-氧化化合物的數量減少。

英文發明摘要 (發明之名稱：METHOD OF STABILIZING N-OXYL COMPOUNDS IN VINYL COMPOUNDS)

It intends to prevent the reduction in quantity with time of an N-oxyl compound in vinyl compounds. The quantity reduction of the N-oxyl compound is suppressed by causing an N-oxyl compound, N-hydroxy-2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine compound and a 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine compound to co-exist in vinyl compounds.



本範圍專利申請公告

1. 一種在乙烯基化合物中穩定N-氧化化合物的方法，包括使N-氧化化合物、N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物和2,2,6,6-四甲基哌啶化合物共存於該乙烯基化合物中。

2. 如申請專利範圍第1項的方法，其中，乙烯基化合物是（甲基）丙烯酸或它們的酯類。

3. 如申請專利範圍第1或2項的方法，其中，基於100重量份N-氧化化合物，N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量範圍為0.01-500重量份，2,2,6,6-四甲基哌啶化合物的用量範圍為0.01-500重量份。

4. 如申請專利範圍第1或2項中任一項的方法，其中，N-氧化化合物為4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶氮基化合物，N-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶化合物為1,4-二羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶，2,2,6,6-四甲基哌啶化合物為4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶。

5. 如申請專利範圍第1或2項中任一項的方法，其中，基於100重量份乙烯基化合物，N-氧化化合物的用量範圍為0.0005-0.1重量份。

