

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 11 月 22 日(22.11.2012)



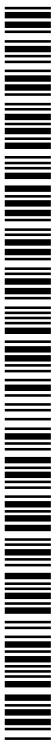
(10) 国際公開番号

WO 2012/157776 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 231/22 (2006.01) C07D 211/94 (2006.01)
C07C 233/09 (2006.01) C12P 13/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/062932
- (22) 国際出願日: 2012 年 5 月 21 日(21.05.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-112430 2011 年 5 月 19 日(19.05.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイ
ヤニトリックス株式会社 (Dia-Nitrix Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒1050014 東京都港区芝一丁目 6 番 10
号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加納 誠
(KANOU Makoto) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県横浜
市鶴見区大黒町 10 番 1 号 ダイヤニトリック
ス株式会社技術研究所内 Kanagawa (JP). 萩谷 典
史(HAGIYA Norifumi) [JP/JP]; 〒2300053 神奈川県
横浜市鶴見区大黒町 10 番 1 号 ダイヤニト
リックス株式会社技術研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 志賀 正武, 外(SHIGA Masatake et al.); 〒
1006620 東京都千代田区丸の内一丁目 9 番 2 号
Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, 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, IS,
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,
MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,
SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,
MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシ
ア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ
(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), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))



WO 2012/157776 A1

(54) Title: ACRYLAMIDE AQUEOUS SOLUTION, STABILIZATION AGENT FOR ACRYLAMIDE AQUEOUS SOLUTION, AND STABILIZATION METHOD FOR ACRYLAMIDE AQUEOUS SOLUTION

(54) 発明の名称: アクリルアミド水溶液、アクリルアミド水溶液の安定化剤、アクリルアミド水溶液の安定化方法

(57) Abstract: The present invention pertains to an acrylamide aqueous solution containing the proportion of 2-100 mg of 2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl and 0.2-2.0 mg of manganese ions for every 1 kg of acrylamide. The present invention is able to provide: an acrylamide aqueous solution having favorable quality, suppressed polymerization of acrylamide, and high stability; a stabilization agent used therein; and a stabilization method.

(57) 要約: 本発明は、アクリルアミド 1 kg に対して 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシルを 2 ~ 100 mg、マンガニンイオンを 0.2 ~ 2.0 mg の割合で含有する、アクリルアミド水溶液に関する。本発明によれば、品質が良好で、アクリルアミドの重合が抑制された安定性の高いアクリルアミド水溶液、これに用いられる安定化剤および安定化方法の提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

アクリルアミド水溶液、アクリルアミド水溶液の安定化剤、アクリルアミド水溶液の安定化方法

技術分野

[0001] 本発明は、アクリルアミド水溶液、アクリルアミド水溶液の安定化剤、アクリルアミド水溶液の安定化方法に関する。

本願は、2011年5月19日に、日本に出願された特願2011-112430号に基づき優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

[0002] アクリルアミドは、凝集剤、石油回収剤、製紙工業における紙力増強剤、又は抄紙用増粘剤など、多くの用途を有しており、重合体の原料として有用な物質である。

アクリルアミドの工業的製造方法として、古くはアクリロニトリルを硫酸及び水とともに加熱してアクリルアミド硫酸塩水溶液を得る工程からなる硫酸加水分解法があるが、その後アクリロニトリルを銅触媒（金属銅、還元銅、又はラネー銅等）の存在下で水和させてアクリルアミド水溶液を得る銅触媒法に転換されている。さらに近年、副生成物の少ない製造方法として、微生物に由来するニトリル水和酵素等の生体触媒を利用してアクリルアミド水溶液を得る生体触媒法が提案され（たとえば特許文献1～5）、前記生体触媒法による工業的製造も行われている。

[0003] アクリルアミドは、多くの不飽和単量体と同様に、光や熱によって重合しやすく、特に鉄表面に接触すると極めて容易に重合してしまうという性質を有している。そのため、アクリルアミド水溶液は、製造の各工程や保存時においてアクリルアミドの重合が生じやすく、安定に取り扱うことが困難であった。

アクリルアミドの重合を抑制して安定化させる方法として、安定化剤を用

いる方法が提案されている。安定化剤としては、例えばチオ尿素、ロダンアンモン、ニトロベンゾール（特許文献6）、フェロン（特許文献7）、フリルジオキシム（特許文献8）、クロムのシアン錯化合物（特許文献9）、又はp-ニトロソジフェニルヒドロキシアミン（特許文献10）など、様々なものが提案されている。これらの安定化剤は、アクリルアミド製造工程での重合防止やアクリルアミド水溶液の安定化に用いられる。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：特公昭56-17918号公報
特許文献2：特公昭59-37951号公報
特許文献3：特開平2-470号公報
特許文献4：国際公開第2009/113654号パンフレット
特許文献5：日本国特許第2548051号公報
特許文献6：特公昭39-10109号公報
特許文献7：特公昭40-7171号公報
特許文献8：特公昭40-7172号公報
特許文献9：特公昭41-1773号公報
特許文献10：特公昭45-11284号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] 以上の安定化剤は、いずれも重合禁止剤に相当するものである。安定化効果、つまり重合禁止効果の小さい安定化剤は、多量にアクリルアミドに添加しなければならず、アクリルアミドの着色や純度低下等、アクリルアミドの品質が低下する問題があった。反対に、重合禁止効果の大きい安定化剤は、少量の使用でも、アクリルアミド重合体を製造する際に、所望する高分子量の重合体が得られ難くなったり、重合速度が低下する等、重合操作に悪影響を及ぼすことがあった。

本発明は、上記事情に鑑みて成されたものであり、品質が良好で、アクリルアミドの重合が抑制された安定性の高いアクリルアミド水溶液、これに用いられる安定化剤及び安定化方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、フリーラジカル的一种である2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン 1-オキシル（以下、TEMPOと表記する）およびマンガンイオンをアクリルアミド水溶液に含有させることで、アクリルアミドの品質に悪影響を及ぼすことなく、水溶液中のアクリルアミドの製造時、保存時等における重合が抑制され、安定性が大幅に向上することを見出し、本発明を完成させるに至った。

本発明は以下の側面を有する。

[1] アクリルアミドに対してTEMPOを2～100mg/kg、マンガンイオンを0.2～2.0mg/kgの割合で含有する、アクリルアミド水溶液、

[2] 前記アクリルアミドが、生体触媒の存在下でのアクリロニトリルの水和により生成したものである、[1]に記載のアクリルアミド水溶液、

[3] アクリルアミド濃度が30～60質量%である、[1]又は[2]に記載のアクリルアミド水溶液、

[4] TEMPOおよびマンガンイオンを含む、アクリルアミド水溶液の安定化剤、

[5] アクリルアミド水溶液中に、アクリルアミドに対してTEMPOを2～100mg/kg、マンガンイオンを0.2～2.0mg/kgの割合で存在させる、アクリルアミド水溶液の安定化方法。

[0007] すなわち、本発明は以下に関する。

[1] アクリルアミド1kgに対して2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルを2～100mg、マンガンイオンを0.2～2.0mgの割合で含有する、アクリルアミド水溶液、

[2] 前記アクリルアミドが、生体触媒の存在下でのアクリロニトリルを

含む組成物の水和により生成したものである、〔１〕に記載のアクリルアミド水溶液、

〔３〕前記アクリルアミド水溶液中のアクリルアミド濃度が前記アクリルアミド水溶液全体の質量に対して３０～６０質量％である、〔１〕又は〔２〕に記載のアクリルアミド水溶液、

〔４〕２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル及びマンガンイオンを含む、アクリルアミド水溶液の安定化剤、

〔５〕アクリルアミド水溶液中に、アクリルアミド１ｋｇに対して２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシルを２～１００ｍｇ、マンガンイオンを０．２～２．０ｍｇの割合で存在させる、アクリルアミド水溶液の安定化方法、

〔６〕２，２，６，６－テトラメチルピペリジン１－オキシル及びマンガンイオンを含む組成物のアクリルアミド水溶液の安定化の為の使用。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、品質が良好で、アクリルアミドの重合が抑制された安定性の高いアクリルアミド水溶液、これに用いられる安定化剤および安定化方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0009] 以下に本発明の実施の形態について説明する。以下の実施形態は、本発明を説明するための単なる例示であって、本発明をこの実施形態にのみ限定することは意図されない。本発明は、その趣旨を逸脱しない限り、様々な形態で実施することが可能である。

本明細書において引用した全ての刊行物、例えば、技術文献および公開公報、特許公報その他の特許文献は、その全体が本明細書において参考として組み込まれる。

[0010] <アクリルアミド水溶液>

本発明のアクリルアミド水溶液は、アクリルアミドに対してＴＥＭＰＯおよびマンガンイオンをそれぞれ所定の割合で含有する。従来のアクリルアミ

ド水溶液にはTEMP Oおよびマンガンイオンは含まれていない。TEMP Oおよびマンガンイオンを所定の濃度となるように添加することで、アクリルアミド水溶液の品質の低下や重合操作への悪影響を生じることなくアクリルアミドの重合を抑制できる。そのため本発明のアクリルアミド水溶液は安定性に優れている。

TEMP Oの含有量は、アクリルアミド1 kgに対して2～100 mgであり、5～50 mgが好ましい。

マンガンイオンの含有量は、アクリルアミド1 kgに対して0.2～2.0 mgであり、0.4～1.2 mgが好ましい。

TEMP O含有量、マンガン含有量がそれぞれアクリルアミド1 kgに対して2 mg未満、0.2 mg未満であると、アクリルアミドの重合を抑制する安定化効果は小さい。アクリルアミド1 kgに対してTEMP Oを100 mgより多く含有させると、アクリルアミド水溶液が橙色に着色し品質の低下を招き、アクリルアミド1 kgに対してマンガンイオンを2 mgより多く含有させると、アクリルアミド重合体を製造する際に、重合操作に悪影響を及ぼすおそれがある。

[0011] 本発明のアクリルアミド水溶液は、アクリルアミド濃度が前記アクリルアミド水溶液全体の質量に対して30～60質量%であることが好ましく、35～55質量%がより好ましく、40～50質量%が更に好ましい。

前記アクリルアミド濃度が60質量%よりも高い場合、常温近くでアクリルアミドの結晶が析出しやすくなるため、加熱装置が必要となり設備コストが増加するだけでなく、温度管理などの操作性も複雑化する。したがって、本発明におけるアクリルアミド水溶液のアクリルアミド濃度は、常温近くでもアクリルアミドの結晶が析出することのない範囲であるかぎり特に限定されないが、好ましくは60質量%以下、より好ましくは55質量%以下、最も好ましくは50質量%以下である。

一方、アクリルアミド濃度が30質量%よりも低いと、貯蔵や保管に用いるタンク容積が過大となったり、輸送コストが増大して、工業的には経済的

に不利となる。したがって、アクリルアミド水溶液のアクリルアミド濃度は、好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、最も好ましくは40質量%以上である。

アクリルアミド水溶液のアクリルアミド濃度は、製造条件によって調整できる。たとえば後述するように生体触媒の存在下でアクリロニトリルを水和してアクリルアミドを生成させる場合、反応原料中のアクリロニトリル濃度、用いる生体触媒の種類や形態、又は反応条件（反応温度、反応時間、又は反応器の数等）等によって調整できる。

[0012] 本発明のアクリルアミド水溶液は、さらに、安定化を補助する目的で、炭素数2以上の水溶性モノカルボン酸塩の少なくとも1種を含有してもよい。

前記水溶性モノカルボン酸塩は、飽和モノカルボン酸塩、不飽和モノカルボン酸塩のいずれでもよい。飽和カルボン酸としては、酢酸、プロピオン酸、又はn-カプロン酸などが挙げられる。不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、又はビニル酢酸などが挙げられる。塩としては、前記水溶性モノカルボン酸のナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウム塩が代表的である。

前記水溶性モノカルボン酸塩の含有量は、アクリルアミド1kgに対し、酸として20～5000mgが好ましい。

本発明のアクリルアミド水溶液は、さらに、本発明の効果を損なわない範囲で、既知の安定化剤を含有してもよい。

[0013] 本発明のアクリルアミド水溶液の製造方法としては、公知の方法によって製造されたアクリルアミド水溶液（TEMPOおよびマンガニオンを含まないアクリルアミド水溶液。以下「製品アクリルアミド水溶液」）にTEMPOおよびマンガニオンをそれぞれ所定の濃度となるように添加する方法、製品アクリルアミド水溶液の製造に用いられる反応原料に対しTEMPOおよびマンガニオンをそれぞれ所定の濃度となるように添加する方法、又は製品アクリルアミド水溶液を製造する任意の工程でTEMPOおよびマンガニオンをそれぞれ所定の濃度となるように添加する方法、が挙げられる。

。これらの方法においては、製品アクリルアミド水溶液に対し、または製品アクリルアミド水溶液の製造に用いられる反応原料に対し、または製品アクリルアミド水溶液を製造する任意の工程で、炭素数2以上の水溶性モノカルボン酸塩、その他の既知の安定化剤等を添加してもよい。

上記の中でも、TEMPO濃度およびマンガンイオン濃度の調整が容易であることから、製品アクリルアミド水溶液に添加する方法が好ましい。

製品アクリルアミド水溶液の製造方法については後で詳しく説明する。

マンガンイオンの添加方法としては、水溶性のマンガン塩を直接添加する方法、水溶性のマンガン塩を水に溶解し、その水溶液を添加する方法等が挙げられる。水溶性のマンガン塩としては、硫酸マンガン、硝酸マンガン、塩化マンガン、リン酸マンガン、又はリン酸水素マンガン等が挙げられる。

製品アクリルアミド水溶液へのTEMPO添加量が極微量となる場合は、添加し易いようにTEMPOを希釈した液を添加することもできる。同様に、製品アクリルアミド水溶液へのマンガンイオン添加量が極微量となる場合は、添加し易いようにマンガンイオンを希釈した液を添加することもできる。その際、TEMPOおよびマンガンイオンは、同じ希釈液に含有させてもよく、異なる希釈液に含有させてもよい。希釈液には水を用いても良いが、希釈液添加によるアクリルアミド濃度の低下が好ましくない場合は、所望のアクリルアミド濃度の製品アクリルアミド水溶液を希釈液として用いてもよい。

[0014] 本発明のアクリルアミド水溶液には上記所定量のTEMPOおよびマンガンイオンが含まれているが、それらの重合への悪影響（所望する高分子量の重合体を得られ難い、重合速度が低下する等）はほとんどない。したがって、本発明の製造方法により得られるアクリルアミド水溶液は、その後の用途に応じて、TEMPOおよびマンガンを含有したまま重合工程に供して所望のアクリルアミド重合体を得ることができる。

[0015] （製品アクリルアミド水溶液の製造方法）

製品アクリルアミド水溶液の製造方法は特に限定されず、公知の方法が利

用できる。通常、アクリロニトリルを水和してアクリルアミドを生成させる方法が好ましく用いられる。アクリロニトリルの水和方法としては、アクリルアミドの初期の工業的製法である硫酸水和法、現在の主な工業製法である銅触媒法、近年工業化された生体触媒法、等が挙げられ、何れの方法を用いてもよい。

上記のなかでも、反応副生物が少なく高純度なアクリルアミドが得られる点で、生体触媒法が好ましい。

生体触媒法は、生体触媒の存在下でアクリロニトリルを水和してアクリルアミドを生成する方法であり、数多くの文献、例えば、特公昭56-17918号公報、特公昭59-37951号公報、特開平2-470号公報および国際公開第2009/113654号公報等に記載されている。本発明においては、それら公知の方法を利用できる。

[0016] ここで、生体触媒としては、目的とする反応を触媒する酵素（ニトリルヒドラターゼ）を含有する動物細胞、植物細胞、細胞小器官、微生物の菌体（生菌体又は死滅体）およびそれらの処理物が含まれる。

前記処理物としては、動物細胞、植物細胞、細胞小器官または微生物の菌体から抽出された酵素（粗酵素または精製酵素）；動物細胞、植物細胞、細胞小器官、微生物の菌体または酵素自体を担体に固定化したもの；等が挙げられる。

固定化方法としては、包括法、架橋法、担体結合法等が挙げられる。包括法とは、菌体又は酵素を高分子ゲルの微細な格子の中に包み込むか、半透膜性の高分子の皮膜によって被覆する方法である。架橋法とは、酵素を2個又はそれ以上の官能基を持った試薬（多官能性架橋剤）で架橋する方法である。担体結合法とは、水不溶性の担体に酵素を結合させる方法である。

固定化に用いる単体（固定化担体）としては、例えば、ガラスビーズ、シリカゲル、ポリウレタン、ポリアクリルアミド、ポリビニルアルコール、カラギーナン、アルギン酸、寒天及びゼラチン等が挙げられる。

[0017] 生体触媒としては、特に、微生物の菌体又はその処理物が好ましい。

前記微生物としては、例えば、ノカルディア (*Nocardia*) 属、コリネバクテリウム (*Corynebacterium*) 属、バチルス (*Bacillus*) 属、シュードモナス (*Pseudomonas*) 属、ミクロコッカス (*Micrococcus*) 属、ロドコッカス (*Rhodococcus*) 属、アシネトバクター (*Acinetobacter*) 属、キサントバクター (*Xanthobacter*) 属、ストレプトマイセス (*Streptomyces*) 属、リゾビウム (*Rhizobium*) 属、クレブシエラ (*Klebsiella*) 属、エンテロバクター (*Enterobacter*) 属、エルウィニア (*Erwinia*) 属、エアロモナス (*Aeromonas*) 属、シトロバクター (*Citrobacter*) 属、アクロモバクター (*Achromobacter*) 属、アグロバクテリウム (*Agrobacterium*) 属及びシュードノカルディア (*Pseudonocardia*) 属等に属する微生物等が挙げられる。

[0018] 生体触媒を用いた製品アクリルアミド水溶液の製造は、連続的にアクリルアミドを生成させる連続反応により行ってもよく、非連続的にアクリルアミドを生成させるバッチ反応により行ってもよく、限定はされないが、連続反応により行うことが好ましい。

連続反応により行う場合、反応器への反応原料（生体触媒、原料水及びアクリロニトリルを含む）の連続的又は間歇的な導入と、反応器からの反応混合物（生成したアクリルアミドを含む）の連続的又は間歇的な取り出しを行いながら、反応器内の反応混合物を全量抜き出すことなく連続的に製品アクリルアミド水溶液を製造する。

バッチ反応により行う場合、反応原料を反応器に一度に全量仕込んでから反応させることにより、又は反応原料の一部を反応器に仕込んだ後、連続的又は間歇的に残りの反応原料を供給して反応させることにより、製品アクリルアミド水溶液を製造する。

反応器の形式としては、攪拌槽型、固定層型、流動層型、移動層型、管型、又は塔型等、種々の形式の反応器を用いることができる。反応器は、1つ

のみを使用してもよいし、複数を併用してもよい。複数の反応器を併用した場合、下流側ほど取り出される反応混合物中のアクリルアミド濃度が高くなる。そのため、反応器の数により、最終的に得られる製品アクリルアミド水溶液のアクリルアミド濃度を調節できる。

複数の反応器を用いて連続的に反応を行う場合、生体触媒、アクリロニトリルを導入する反応器は、反応の効率等を悪化させすぎない範囲内であれば、最も上流に位置する反応器のみには限定されず、それよりも下流の反応器に導入してもよい。

[0019] 反応原料のうち、原料水は、アクリルアミドを生成する際に、アクリロニトリルとの水和反応に利用されるものである。原料水としては、水；若しくは酸、又は塩類等を水に溶解した水溶液等が挙げられる。酸としては、リン酸、酢酸、クエン酸、又はホウ酸等が挙げられる。塩類としては、前記酸のナトリウム塩、カリウム塩、又はアンモニウム塩等が挙げられる。原料水の具体例としては、特に限定されるものではないが、例えば純水、市水、トリス緩衝液、リン酸緩衝液、酢酸緩衝液、クエン酸緩衝液、又はホウ酸緩衝液などが挙げられる。原料水のpH（25℃）は、5～9が好ましい。

生体触媒の使用量は、用いる生体触媒の種類、形態によっても異なるが、反応器中に導入する生体触媒の活性が、反応温度10℃で乾燥菌体1mg当たり50～500U程度となるように調整することが好ましい。ただし、前記単位U（ユニット）とは、1分間にアクリロニトリルからアクリルアミドを1マイクロモル生成させることを意味し、製造に用いるアクリロニトリルを用いて測定した値である。

アクリロニトリルの使用量は、用いる生体触媒の種類、形態によっても異なるが、反応原料中のアクリロニトリルの濃度が反応原料全体の質量に対して0.5～15.0質量％程度となるように調整することが好ましい。

[0020] 反応温度（反応混合物温度）は、限定はされないが、10～50℃であることが好ましく、20～40℃であることがより好ましい。反応温度が10℃以上であれば、生体触媒の反応活性を十分に高められる。また、反応温度

が40℃以下であれば、生体触媒の失活を抑制しやすい。

反応時間は、限定はされないが、1～50時間であることが好ましく、3～30時間であることがより好ましい。

製品アクリルアミド水溶液の製造を連続反応により行う場合、反応器中から反応混合物を取り出す際の流体速度は、反応器内の反応混合物を全量抜き出すことなく連続的に製造できるように、アクリロニトリル及び生体触媒の導入速度に合わせて決定すればよい。

[0021] <アクリルアミド水溶液の安定化剤>

本発明の安定化剤は、アクリルアミド水溶液の安定化に用いられるもので、TEMPOおよびマンガンイオンを含む。

本発明の安定化剤中、TEMPOとマンガンイオンとの質量比は、TEMPO：マンガンイオン＝2～100：0.2～2であることが好ましく、5～50：0.4～1.2であることがより好ましい。

本発明の安定化剤は、TEMPOおよびマンガンの安定化効果を低下させるものでないかぎり、TEMPOおよびマンガンイオン以外の他の成分を含んでいてもよい。

本発明の安定化剤の使用量は、特に限定されるものではなく適宜加減することができるが、当該安定化剤が添加されたアクリルアミド水溶液において所望のTEMPO濃度（例えば、アクリルアミド1kgに対して2～10mg）およびマンガンイオン濃度（例えば、アクリルアミド1kgに対して0.2～2mg）を達成できる量とすることが好ましい。

本発明の安定化剤は、他の既知の安定化剤と混合して用いることもできる。

[0022] <アクリルアミド水溶液の安定化方法>

本発明の安定化方法では、アクリルアミド水溶液中に、アクリルアミド1kgに対してTEMPOを2～100mg、マンガンイオンを0.2～2.0mgの割合で存在させる。上述したように、従来のアクリルアミド水溶液（製品アクリルアミド水溶液）にはTEMPOおよびマンガンイオンは含ま

れていないが、そこにTEMP Oおよびマンガンイオンを所定の濃度で存在させることで、アクリルアミド水溶液の品質の低下や重合操作への悪影響を生じることなくアクリルアミドの重合を抑制し、アクリルアミド水溶液の安定性を向上させることができる。

TEMP O濃度およびマンガンイオン濃度の調整は、TEMP Oおよびマンガンの添加によって行うことができるが、これらに限定されるものではない。

TEMP Oおよびマンガンの添加は、上述したように、製品アクリルアミド水溶液に対して行ってもよいし、製品アクリルアミド水溶液の製造に用いられる反応原料に対して行ってもよいし、製品アクリルアミド水溶液を製造する任意の工程で行ってもよい。TEMP O濃度およびマンガンイオン濃度の調整が容易であることから、製品アクリルアミド水溶液に対して添加することが好ましい。

実施例

[0023] 以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、以下の各例において「％」は、特に限定のない限り、「質量％」を示す。

pHは、25℃における値をガラス電極法により測定した。

[0024] [実施例1：アクリルアミド1kgに対してTEMP O2mg、マンガンイオン0.2mg含有アクリルアミド水溶液]

50％アクリルアミド水溶液（pH6.8で、アクリルアミド1kgに対してアクリル酸を200mg含むもの。TEMP Oおよびマンガンイオンは含まない。以下「アクリルアミド水溶液A」という。）を、微生物法によりアクリロニトリルを水和させて製造した。より詳細には、日本国特許第2548051号公報の実施例2に記載の方法に従って、アクリロニトリルからアクリルアミド水溶液Aを製造した。

TEMP O（関東化学株式会社製）を純水で希釈してTEMP O濃度50

mg/kgのTEMPO水溶液（以下「50mg/kg TEMPO水溶液」という。）を調整した。

硫酸マンガン五水和物（関東化学株式会社製）を純水で希釈して、マンガンイオン濃度100mg/kgのマンガン水溶液（以下「100mg/kg マンガン水溶液」という。）を調整した。

アクリルアミド水溶液A 500gに、50mg/kg TEMPO水溶液を10.0g、100mg/kg マンガン水溶液を0.5g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してに対してTEMPOを2mg、マンガンイオンを0.2mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液B」という。）を得た。

[0025] （アクリルアミド水溶液の外観の評価）

アクリルアミド水溶液Bの外観（着色の有無）を目視で観察したところ、着色はなかった。

（アクリルアミド水溶液の安定性の評価）

アクリルアミド水溶液Bを30g取り、50mLのポリプロピレン製容器（アズワン株式会社製、アイボーイ広口びん）に入れた。

ステンレスワッシャー（SUS304、内径9mm、外径18mm）をアセトンで洗浄した後、純水で洗浄し乾燥させた。乾燥後、このワッシャーを、アクリルアミド水溶液Bの入っている50mLのポリプロピレン製容器内へ入れた。このポリプロピレン製容器を70℃に保持した恒温器内へ入れ、アクリルアミド水溶液B中のアクリルアミドが重合するまで（ポップコーン状の重合物が生成するまで）の日数を測定した。

その結果、41日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0026] [実施例2：アクリルアミド1kgに対してTEMPO100mg、マンガンイオン0.2mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A 500gに、TEMPOを0.025g、100mg/kg マンガン水溶液を0.5g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してに対してTEMPOを100mg、マンガンイオンを0.2

mg 含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液C」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Cについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなく、52日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0027] [実施例3：アクリルアミド1kgに対してTEMPO2mg、マンガンイオン2.0mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A500gに、50mg/kg TEMPO水溶液を10.0g、100mg/kg マンガン水溶液を5.0g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してに対してTEMPOを2mg、マンガンイオンを2.0mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液D」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Dについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなく、44日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0028] [実施例4：アクリルアミド1kgに対してTEMPO100mg、マンガンイオン2.0mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A500gに、TEMPOを0.025g、100mg/kg マンガン水溶液を5.0g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してに対してTEMPOを100mg、マンガンイオンを2.0mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液E」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Eについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなく、53日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0029] [比較例1：TEMPO、マンガンイオン無添加アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液Aについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなかったが、3日後にポップコーン状の重合

物が生成した。

[0030] [比較例2：アクリルアミド1 kgに対してTEMPO 1 mg、マンガンイオン0.1 mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A 500 gに、50 mg/kg TEMPO水溶液を5.0 g、100 mg/kg マンガン水溶液を0.25 g添加することにより、アクリルアミド1 kgに対してTEMPOを1 mg、マンガンイオンを0.1 mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液F」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Fについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなかったが、6日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0031] [比較例3：アクリルアミド1 kgに対してTEMPO 1 mg、マンガンイオン3.0 mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A 500 gに、50 mg/kg TEMPO水溶液を5.0 g、100 mg/kg マンガン水溶液を7.5 g添加することにより、アクリルアミド1 kgに対してTEMPOを1 mg、マンガンイオンを3.0 mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液G」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Gについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなかったが、8日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0032] [比較例4：アクリルアミド1 kgに対してTEMPO 150 mg、マンガンイオン0.1 mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A 500 gに、TEMPOを0.0375 g、100 mg/kg マンガン水溶液を0.25 g添加することにより、アクリルアミド1 kgに対してTEMPOを150 mg、マンガンイオンを0.1 mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液H」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Hについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、橙色に着色していた。また、31日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0033] [比較例5：アクリルアミド1kgに対してTEMPO2mg、マンガンイオン0.1mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A500gに、50mg/kg TEMPO水溶液を10.0g、100mg/kg マンガン水溶液を0.25g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してTEMPOを2mg、マンガンイオンを0.1mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液I」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Iについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなかったが、9日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0034] [比較例6：アクリルアミド1kgに対してTEMPO1mg、マンガンイオン0.2mg含有アクリルアミド水溶液]

アクリルアミド水溶液A500gに、50mg/kg TEMPO水溶液を5.0g、100mg/kg マンガン水溶液を0.5g添加することにより、アクリルアミド1kgに対してTEMPOを1mg、マンガンイオンを0.2mg含有するアクリルアミド水溶液（以下「アクリルアミド水溶液J」という。）を得た。

得られたアクリルアミド水溶液Jについて、実施例1と同様の手順で外観および安定性を評価したところ、着色はなかったが、5日後にポップコーン状の重合物が生成した。

[0035]

[表1]

	TEMPO濃度 [mg/kg] (対アクリルアミド)	マンガンイオン 濃度[mg/kg] (対アクリルアミド)	重合に要した 日数[日]	アクリルアミド 水溶液の着色
実施例1	2	0.2	41	なし
実施例2	100	0.2	52	なし
実施例3	2	2.0	44	なし
実施例4	100	2.0	53	なし
比較例1	0	0	3	なし
比較例2	1	0.1	6	なし
比較例3	1	3	8	なし
比較例4	150	0.1	31	橙色に着色
比較例5	2	0.1	9	なし
比較例6	1	0.2	5	なし

[0036] 上記結果に示すとおり、アクリルアミド水溶液中に、アクリルアミド1 kg に対してTEMPOを2～100 mg、マンガンイオンを0.2～2.0 mgの割合で含有させることで、アクリルアミドの品質を低下させることなく、アクリルアミドの重合を抑制でき、アクリルアミド水溶液の安定性を大幅に向上させることができた。

産業上の利用可能性

[0037] 本発明によれば、アクリルアミドの品質を低下させることなく、アクリルアミド水溶液を簡便に安定化することができる。したがって、本発明は、アクリルアミド水溶液の製造、貯蔵及び／又は輸送の際にアクリルアミドの重合を防止する方法として有用である。

請求の範囲

- [請求項1] アクリルアミド1 k g に対して2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルを2～1 0 0 m g、マンガンイオンを0. 2～2. 0 m g の割合で含有する、アクリルアミド水溶液。
- [請求項2] 前記アクリルアミドが、生体触媒の存在下でのアクリロニトリルの水和により生成したものである、請求項1 に記載のアクリルアミド水溶液。
- [請求項3] 前記アクリルアミド水溶液中のアクリルアミド濃度が前記アクリルアミド水溶液全体の質量に対して3 0～6 0 質量%である、請求項1 又は2 に記載のアクリルアミド水溶液。
- [請求項4] 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル及びマンガンイオンを含む、アクリルアミド水溶液の安定化剤。
- [請求項5] アクリルアミド水溶液中に、アクリルアミド1 k g に対して2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシルを2～1 0 0 m g、マンガンイオンを0. 2～2. 0 m g の割合で存在させる、アクリルアミド水溶液の安定化方法。
- [請求項6] 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン1-オキシル及びマンガンイオンを含む組成物のアクリルアミド水溶液の安定化の為の使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062932

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C231/22(2006.01)i, C07C233/09(2006.01)i, C07D211/94(2006.01)i,
C12P13/02(2006.01)i

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)

C07C231/22, C07C233/09, C07D211/94, C12P13/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
---------------------	-----------	----------------------------	-----------

Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012
---------------------------	-----------	----------------------------	-----------

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

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII), JCHEM(JDreamII), Science Direct,

CiNii, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 41-1930 B1 (Max STROHMEYER), 10 February 1966 (10.02.1966), claims; page 1, left column, line 1 to right column, 4th line from the bottom (Family: none)	1-6
Y	US 3329715 A (M.STROHMEYER et al.), 04 July 1967 (04.07.1967), claims; column 1, line 24 to column 3, the last line & AT 247305 B & DE 1252199 B & FR 1402695 A & GB 1070202 A	1-6

☒ 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

“I” 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

27 July, 2012 (27.07.12)

Date of mailing of the international search report

07 August, 2012 (07.08.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/062932

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 48-3818 B1 (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 02 February 1973 (02.02.1973), claims; column 1, 2nd line from the bottom to column 8, 1st line from the bottom (Family: none)	1-6
Y	JP 50-14623 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 15 February 1975 (15.02.1975), page 1, lower right column, line 12 to page 4, upper left column, the last line (Family: none)	1-6
X Y	JP 2010-537991 A (Arkema Inc.), 09 December 2010 (09.12.2010), claims; paragraphs [0017] to [0018], [0034] to [0045] & CN 101878190 A & EP 2197827 A2 & KR 10-2010-0067090 A & US 2011/0160484 A1 & WO 2009/032427 A2	4, 6 1-6
Y	JP 8-48650 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 February 1996 (20.02.1996), claims; paragraphs [0009] to [0012], [0025] to [0045] & CN 1118778 A & DE 69505303 T2 & EP 685447 A2 & KR 10-0151366 B & US 5504243 A	1-6
Y	JP 6-92919 A (Nitto Chemical Industry Co., Ltd.), 05 April 1994 (05.04.1994), paragraphs [0012] to [0015] & DE 69207481 T2 & EP 515123 A2 & US 5352828 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C231/22 (2006.01)i, C07C233/09 (2006.01)i, C07D211/94 (2006.01)i, C12P13/02 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C07C231/22, C07C233/09, C07D211/94, C12P13/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII), JCHEMA (JDreamII), Science Direct, CiNii, CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 41-1930 B1 (マツクス、シユトロマイエル) 1966.02.10, 特許請求の範囲, 第1頁 左欄 第1行~右欄 下から第4行 (ファミリーなし)	1-6
Y	US 3329715 A (M. STROHMEYER et al.) 1967.07.04, claims, 第1欄 第24行~第3欄 末行 & AT 247305 B & DE 1252199 B & FR 1402695 A & GB 1070202 A	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

0 7 . 0 8 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小久保 敦規

4 H

4 5 1 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 4 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 48-3818 B1 (日東化学工業株式会社) 1973. 02. 02, 特許請求の範囲, 第 1 欄 下から第 2 行~第 8 欄 下から第 1 行 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 50-14623 A (住友化学工業株式会社) 1975. 02. 15, 第 1 頁 右下欄 第 12 行~第 4 頁 左上欄 末行 (ファミリーなし)	1-6
X ---	JP 2010-537991 A (アーケマ・インコーポレイテッド) 2010. 12. 09, 特許請求の範囲, [0017]-[0018], [0034]-[0045]	4, 6 ---
Y	& CN 101878190 A & EP 2197827 A2 & KR 10-2010-0067090 A & US 2011/0160484 A1 & WO 2009/032427 A2	1-6
Y	JP 8-48650 A (株式会社日本触媒) 1996. 02. 20, 特許請求の範囲, [0009]-[0012], [0025]-[0045] & CN 1118778 A & DE 69505303 T2 & EP 685447 A2 & KR 10-0151366 B & US 5504243 A	1-6
Y	JP 6-92919 A (日東化学工業株式会社) 1994. 04. 05, [0012]-[0015] & DE 69207481 T2 & EP 515123 A2 & US 5352828 A	1-6