(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 10 214 T2** 2005.04.28

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 114 813 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 10 214.9**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 310 845.3**
(96) Europäischer Anmeldetag: **06.12.2000**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **11.07.2001**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **28.04.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **28.04.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C07C 51/42**
C07C 57/075, B67D 5/02, C07C 67/62, C07C 69/653

(30) Unionspriorität:
36843099 24.12.1999 JP

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE

(73) Patentinhaber:
Nippon Shokubai Co., Ltd., Osaka, JP

(74) Vertreter:
Luderschmidt, Schüler & Partner, 65189 Wiesbaden

(72) Erfinder:
Sakamoto, Kazuhiko, Himeji-shi, Hyogo 670 0081, JP; Serata, Naoki, Himeji-shi, Hyogo 671-1242, JP; Ueno, Kouji, Himeji-shi, Hyogo 671-1227, JP; Nakahara, Sei, Himeji-shi, Hyogo 671-1227, JP; Ueoka, Masatoshi, Himeji-shi, Hyogo 670-0886, JP

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Stabilisierung von N-Oxylverbindungen in Vinylverbindungen**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Stabilisierung von N-Oxylverbindungen in Vinylverbindungen.

Beschreibung des Standes der Technik

[0002] Es ist wohlbekannt, dass Vinylverbindungen, wie (Meth)acrylsäure und Ester davon, der Polymerisation durch Licht und Wärme unterliegen. Um die Polymerisation von Vinylverbindungen zu verhindern, werden ihnen verschiedene Arten von Polymerisationsinhibitoren zugegeben.

[0003] JP-B-4-14121 beschreibt die Verwendung von N-Oxylverbindungen, wie Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinoxyl)-sebacat, als Polymerisationsinhibitor für Vinylverbindungen.

[0004] Die EP 0685447 offenbart ein Verfahren zur Inhibierung der Polymerisation von (Meth)acrylsäure und Estern davon unter Verwendung einer N-Oxylverbindung und mindestens einer Verbindung, ausgewählt aus den Mangansalzverbindungen, Kupfersalzverbindungen, 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen und Nitrosoverbindungen.

Zusammenfassung der Erfindung

[0005] Die Stabilität von Vinylverbindungen, welchen N-Oxylverbindungen als Polymerisationsinhibitor zugegeben wurden, wurde während deren Lagerung oder Transport untersucht, und dann das folgende gefunden: Solche N-Oxylverbindungen gingen mit der Zeit in den Vinylverbindungen verloren, so dass die Vinylverbindungen nicht stabil gelagert oder transportiert werden konnten.

[0006] Mit Blick auf die obigen Umstände besteht eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zur Stabilisierung von N-Oxylverbindungen in Vinylverbindungen bereit zu stellen.

[0007] Es wurde gefunden, dass ein Verschwinden der N-Oxylverbindung mit der Zeit reduziert werden kann, indem eine N-Oxylverbindung in Vinylverbindungen mit einer N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinverbindung und einer 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindung zusammen gebracht wird, wodurch die vorliegende Erfindung erhalten wurde.

[0008] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Stabilisierung einer N-Oxylverbindung in Vinylverbindungen bereitgestellt, indem die N-Oxylverbindung in den Vinylverbindungen mit einer N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinverbindung und einer 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindung zusammen gebracht wird.

[0009] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Verminderung der Konzentration der N-Oxylverbindung, die den Vinylverbindungen als Stabilisator zugegeben wurde, kontrolliert, und folglich wird die Vinylverbindung stabil gehalten. Insbesondere kann gemäß der vorliegenden Erfindung die Konzentrationsverminderung der N-Oxylverbindungen in der Vinylverbindung kontrolliert werden, und die Vinylverbindung kann folglich im Fall der Handhabung der Vinylverbindung stabil gehalten werden, wie z.B. bei einer Lagerung in einem Tank, dem Transport durch einen Tanklastzug und der Leitung durch Rohre.

[0010] Die obigen und weitere Gegenstände, Merkmale und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachfolgenden Beschreibung und den bevorzugten Ausführungsformen deutlich.

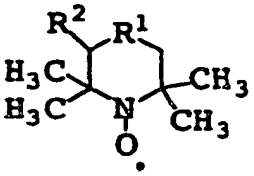
Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

[0011] Die in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Vinylverbindung ist eine Verbindung, die eine Vinylbindung besitzt und während ihrer Produktion und Handhabung polymerisierbar ist und z.B. (Meth)acrylsäure, Ester davon und Acrylnitril umfassen kann. Unter diesen sind (Meth)acrylsäure und deren Ester mehr bevorzugt.

[0012] Als Vertreter der Acrylester können Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Hydroxyethylacrylat und 2-Hydroxypropylacrylat genannt werden. Als Vertreter der Methacrylsäureester können Methylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat und 2-Hydroxypropylmethacrylat genannt werden.

[0013] Die Menge der zu verwendenden N-Oxylverbindungen ist nicht speziell begrenzt, solange die Polymerisation von Vinylverbindungen vermieden werden kann, aber sie kann im Bereich von 0,0005 bis 0,1 Gewichtsteile auf Basis von 100 Gewichtsteilen der Vinylverbindung liegen.

[0014] Die in der vorliegenden Erfindung zu verwendende N-Oxylverbindung ist nicht speziell beschränkt, aber sie kann N-Oxylverbindungen umfassen, welche allgemein für die Vermeidung der Polymerisation der Vinylverbindungen verwendet werden. Unter diesen sind 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxylverbindungen bevorzugt, die dargestellt sind durch die Formel (1):



(1)

worin bevorzugt R^1 für CHOH, $CHCH_2OH$, $CHCH_2CH_2OH$, $CHOCH_2OH$, $CHOCH_2CH_2OH$, CHCOOH oder C=O steht, und R^2 für ein Wasserstoffatom oder CH_2OH steht.

[0015] Als Vertreter der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxylverbindungen können 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl, 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl und 4-Carboxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl zitiert werden. Die N-Oxylverbindung kann allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden. Unter diesen sind 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl und 4-Oxo-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl bevorzugt, und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl ist am meisten bevorzugt.

[0016] Als Vertreter der N-Hydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen können 1,4-Dihydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 1-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zitiert werden. Die N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinverbindungen können allein oder in Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0017] Die Menge der N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinverbindung ist nicht speziell beschränkt, solange die Verminderung der Menge der N-Oxylverbindung mit der Zeit kontrolliert werden kann, kann aber im Bereich von 0,01 bis 500 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,1 bis 150 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der N-Oxylverbindung, liegen.

[0018] Als Vertreter der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen können 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin zitiert werden. Die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen können allein oder in einer Kombination von zwei oder mehreren davon verwendet werden.

[0019] Die Menge der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen ist nicht speziell beschränkt, solange die Verminderung der Menge der N-Oxylverbindung mit der Zeit kontrolliert werden kann, kann aber im Bereich von 0,01 bis 500 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,1 bis 150 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der N-Oxylverbindung, liegen.

[0020] Ein Verfahren zur Zugabe der N-Oxylverbindungen, der N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinverbindung und der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindung zu den Vinylverbindungen ist nicht speziell beschränkt, und sie können separat oder gleichzeitig zugegeben werden.

[0021] Die in der vorliegenden Erfindung zu verwendende Vinylverbindung kann Verunreinigungen umfassen, die bei ihrer Herstellung mitproduziert wurden oder sich aus den Rohmaterialien dafür herleiten.

[0022] Wenn Acrylsäure als Vinylverbindung verwendet wird, kann ein erfindungsgemäßer, vorteilhafter Stabilisierungseffekt selbst dann erwartet werden, wenn Wasser, organische Säuren, wie Essigsäure, und Aldehyde, wie Acrolein, enthalten sind.

[0023] In der vorliegenden Erfindung können in den Vinylverbindungen zusätzlich konventionelle Polymerisationsinhibitoren, wie Phenothiazin, Methochinon, Kupferdialkyldithiocarbamat, Manganacetat und p-Phenylendiamin enthalten sein. Die Menge der konventionellen Polymerisationsinhibitoren ist nicht beschränkt, solange

sie wie üblich verwendet werden, kann aber im Bereich von 0,0005 bis 0,1 Gewichtsteilen, bezogen auf 100 Gewichtsteile der Vinylverbindung, liegen.

[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Mengenverminderung der N-Oxylverbindungen in der Vinylverbindung im Fall der Handhabung der Vinylverbindung wirksam kontrolliert oder unterdrückt werden, wie bei der Lagerung in einem Tank, dem Transport in einem Tankwagen und dem Leiten durch Rohre. Im Ergebnis kann ebenso die Polymerisation der Vinylverbindungen vermieden werden.

Beispiele

[0025] Die folgenden Beispiele beschreiben einige bevorzugte Ausführungsformen, um die Erfindung zu verdeutlichen. Es versteht sich jedoch, dass die Erfindung durch die speziellen Ausführungsformen nicht beschränkt werden soll.

[0026] Die Mengen an 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl (bezeichnet als "4H-TEMPO"), 1,4-Dihydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (bezeichnet als "1,4DH-TEMP"), und 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin (bezeichnet als "4H-TEMP") werden durch eine Flüssigchromatographie gemessen.

[0027] Proben der Acrylsäurelösungen wurden jeweils in Probenröhrchen durch Lösen eines Stabilisators mit einer Zusammensetzung und Konzentration wie in der nachfolgenden Tabelle 1 gezeigt, in Acrylsäure hergestellt, deren Polymerisationsinhibitoren durch Destillation entfernt wurden. Die Proben wurden bei Raumtemperatur (25°C) aufbewahrt. Jede Probe wurde ab 30 Minuten bis 10 Stunden nach der Auflösung auf Konzentration von 4H-TEMPO in Acrylsäure gemessen. Diese erhaltenen Ergebnisse sind in der unteren Tabelle 2 gezeigt:

Tabelle 1

	Stabilisatorkonzentration (ppm)		
	4H-TEMPO	1,4DH-TEMP	4H-TEMP
1 (Bsp.)	100	100	100
2 (Bsp.)	96	2	2
3 (Vglbsp.)	100	200	-
4 (Vglbsp.)	100	-	200
5 (Vglbsp.)	100	-	

(Bsp.): Beispiel (Vglbsp.): Vergleichsbeispiel

Tabelle 2

	Konzentration von 4H-TEMPO (ppm)			
	30 min später	2 h später	5 h später	10 h später
1 (Bsp.)	100	100	100	98
2 (Bsp.)	92	77	70	65
3 (Vglbsp.)	62	45	32	21
4 (Vglbsp.)	58	43	30	18
5 (Vglbsp.)	49	31	22	13

(Bsp.): Beispiel (Vglbsp.): Vergleichsbeispiel

[0028] Aus den obigen Tabellen wird deutlich, dass in der vorliegenden Erfindung die Vermeidung der Abnah-

me von 4H-TEMPO, d.h. einer N-Oxylverbindung, die als Stabilisator für Vinylverbindungen verwendet wird, im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen aufgefunden wurde.

[0029] In der Beschreibung sind in Klammern angegebene Substituentengruppen optional. Demzufolge umfasst der Begriff (Meth)acrylsäure sowohl Acrylsäure als auch Methacrylsäure. Ebenso wurde die Erfindung vorwiegend bezüglich 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinoxylverbindungen und ihrer entsprechenden N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin und 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinverbindungen beschrieben. Fachleuten ist jedoch ersichtlich, dass die vorliegende Erfindung nicht auf solche Verbindungen beschränkt ist und weitere stabile Verbindungen, die Nitroxidreste enthalten, umfasst, wie diejenigen, welche durch Oxidation sterisch gehinderter, heterozyklischer Basen und weiterer, stickstoffhaltiger Verbindungen gebildet werden, wie z.B. beschrieben durch L. Volodarsky et al., in "Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides", CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, USA, 1994.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Stabilisierung einer N-Oxylverbindung in Vinylverbindungen, bei denen man die N-Oxylverbindung, eine N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-Verbindung und eine 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Verbindung in der Vinylverbindung koexistieren lässt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Vinylverbindung (Meth)acrylsäure oder deren Ester sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-Verbindung in dem Bereich von 0,01 bis 500 Gew.-Teile bzw. die Menge der 2,2,6,6,tetramethylpiperidin-Verbindung in dem Bereich von 0,01 bis 500 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile N-Oxylverbindung ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die N-Oxylverbindung 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoxyl, die N-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-Verbindung 1,4-Dihydroxy-2,2,6,6-Tetramethylpiperidin und die 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-Verbindung 4-Hydroxy-2,2,6,6,-Tetramethylpiperidin ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge der N-Oxylverbindung im Bereich von 0,0005 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Vinylverbindung ist.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen