

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5952914号

(P5952914)

(45) 発行日 平成28年7月13日(2016. 7. 13)

(24) 登録日 平成28年6月17日(2016. 6. 17)

(51) Int.Cl.

C08F 2/40 (2006.01)

F I

C08F 2/40

請求項の数 20 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544050 (P2014-544050)	(73) 特許権者	512169534
(86) (22) 出願日	平成24年11月21日(2012. 11. 21)		ドルフ ケタール ケミカルズ (インド)
(65) 公表番号	特表2015-500355 (P2015-500355A)		プライベート リミテッド
(43) 公表日	平成27年1月5日(2015. 1. 5)		DORF KETAL CHEMICAL
(86) 国際出願番号	PCT/IN2012/000758		S (INDIA) PRIVATE L
(87) 国際公開番号	W02013/105113		IMITED
(87) 国際公開日	平成25年7月18日(2013. 7. 18)		インド国 マハラシュトラ州, ムンバイ
審査請求日	平成26年7月2日(2014. 7. 2)		400 064, マラド (ダブリュ), オ
(31) 優先権主張番号	3383/MUM/2011		ルレム, ドゥモント・ストリート, ドルフ
(32) 優先日	平成23年12月2日(2011. 12. 2)		・ケタール・タワー (番地なし)
(33) 優先権主張国	インド (IN)		Dorf Ketal Tower, D'
			Monte Street, Orlem,
			Malad (W), Mumbai 400
			064 Maharashtra, In
			dia
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 スチレンの重合の制御及び阻害のためのアミン及びニトロキシド系添加組成物、及びその使用方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物であって、

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；

を含み、さらに、

(b) 1種又は2種以上のアミンであって、ここで、該アミンは、脂肪族アミンであり、ここで、前記脂肪族アミンは、第三級アミンである、

を含むことを特徴とする、添加組成物。

【請求項 2】

該アミンが、ヒドロキシルアルキル第三級アミン、エチレンオキシド処理されたアミン、プロピレンオキシド処理されたアミン、第三級アルキルアミン、又はそれらの組み合わせを含む群から選択される、請求項 1 に記載の添加組成物。

【請求項 3】

該アミンが、トリス（2-ヒドロキシプロピル）アミン（TIPA）である、請求項 1 に記載の添加組成物。

【請求項 4】

該アミンが、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン（THEED）である、請求項 1 に記載の添加組成物。

【請求項 5】

10

20

該アミンが、N，N，N'，N'－テトラキス（2－ヒドロキシプロピル）エチレンジアミンである、請求項1に記載の添加組成物。

【請求項6】

該アミンが、トリエタノールアミン（TEA）である、請求項1に記載の添加組成物。

【請求項7】

該アミンが、トリス〔N－ブチルアミン〕（TBA）である、請求項1に記載の添加組成物。

【請求項8】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物であって、

（a）1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに、

（b）1種又は2種以上のアミンであって、ここで、該アミンは、脂肪族アミンであり、ここで、前記脂肪族アミンは、ジブチルアミン（DBA）である、
を含むことを特徴とする、添加組成物。

【請求項9】

請求項1～8のいずれか一項に記載の添加組成物であって、前記組成物は以下：

a）約40～約99.75重量%のI）該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；及び

b）約0.25～約60重量%のII）該アミン又はそれらの混合物、
を含む、添加組成物。

【請求項10】

該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物が、ジ－tert－ブチルニトロキシル、1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン、1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－オール、1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－オン及びそれらの誘導体；及びビス（1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－イル）セバシン酸、ビス（1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－イル）コハク酸、ビス（1－オキシル－2，2，6，6－テトラメチルピペリジン－4－イル）アジピン酸を含む、ジニトロオキシド及び誘導体、及びそれらの混合物、を含む群から選択される、請求項1～9のいずれか一項に記載の添加組成物。

【請求項11】

該組成物が、芳香族性ニトロ化合物を含まない、請求項1～10のいずれか一項に記載の添加組成物。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか一項に記載の添加組成物をモノマーストリームに添加することにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法であって、ここで、前記組成物は：

（a）1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに、

（b）1種又は2種以上の該アミン；
を含み、
該モノマーに該組成物を添加すること、
を特徴とする、方法。

【請求項13】

モノマーの重量に基づき、約0.01～約2000ppmの該組成物を、芳香族性ビニルモノマーストリームに添加する、請求項12に記載の方法。

【請求項14】

請求項1～13のいずれか一項に記載の添加組成物を使用する、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法であって、ここで、前記組成物は

10

20

30

40

50

：

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに、

(b) 1種又は2種以上の該アミン；
を含み、

該モノマーを該組成物で処理すること、
を特徴とする、方法。

【請求項15】

該芳香族性ビニルモノマーストリームを、モノマーの重量に基づき、約0.01～約2000ppmの該組成物で処理する、請求項14に記載の方法。

10

【請求項16】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、請求項1～11のいずれか一項に記載の添加組成物を調製する方法であって、ここで：

(A) 1種又は2種以上の該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を混合すること、

を含み、該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物又はそれらの混合物を、

(B) 1種又は2種以上の該アミン、
とさらに混合することを特徴とする、方法。

【請求項17】

1種又は2種以上の該ニトロキシド化合物、及び1種又は2種以上の該アミンを、個別に混合する、請求項16に記載の方法。

20

【請求項18】

該組成物を、約50℃～約180℃に変化する温度にわたって使用する、請求項12～15のいずれか一項に記載の方法。

【請求項19】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物であって、前記添加組成物は、

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
および

(b) 1種又は2種以上の脂肪族第一級アミンであって、ここで、該脂肪族第一級アミンは、ヒドロキシルアルキル第一級アミンおよびアルキル第一級アミンからなり、ここで、該ヒドロキシルアルキル第一級アミンは、モノエタノールアミン（MEA）であり、該アルキル第一級アミンは、オクチルアミン（OA）である、脂肪族第一級アミン、
からなる、添加組成物。

30

【請求項20】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための組成物であって、前記組成物は、

(i) スチレンを含む芳香族性ビニルモノマー；および

(ii) 添加組成物、

を含み、

ここで、前記添加組成物は、

(a) 1種又は2種以上の該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに、

(b) 1種又は2種以上のアミンであって、ここで、該アミンは、脂肪族第三級アミンである、アミン、

を含み、

ここで、該脂肪族第三級アミンは、ヒドロキシルアルキル脂肪族第三級アミン、エチレンオキシド処理された脂肪族第三級アミン、プロピレンオキシド処理された脂肪族第三級アミン、第三級アルキルアミン、又はそれらの組み合わせを含む、

ことを特徴とする、組成物。

40

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、芳香族性ビニルモノマーの重合の制御及び阻害のためのアミン及びニトロキシド系添加組成物に関し、ここで、芳香族性ビニルモノマーには、スチレンが含まれる。

【0002】

一態様において、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物の使用に関する。

【0003】

別の態様において、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合の制御及び阻害のための、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物の調製方法に関する。

10

【0004】

なお別の態様において、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する方法に関する。

【背景技術】

【0005】

本発明の背景

望ましくないポリマーの生成を引き起こし、最終生成物の収量損失をもたらす、プロセスを非経済的 (un economical) にするため、プロセッシングの間、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合は懸案事項である。

20

【0006】

スチレンの重合の問題を克服するための、阻害剤及び遅延剤、ならびにそれらの組み合わせの当該技術分野での使用が報告されている。

【0007】

前記阻害剤を単独で使用する問題、それらがいったん消費された場合には、重合が再開するため、これらを連続的に又は一定の間隔で添加しなければならないことである。

【0008】

前記遅延剤を単独で使用する問題、これらは、スチレンの重合を、実質的な阻害のレベルまで又は阻害を許容し得るレベルまで低減させるのにあまり効率的でないこと

30

【0009】

先行技術文献 [米国特許第 5 2 5 4 7 6 0 号明細書 (US ' 7 6 0)] は、重合阻害剤として、1 オキシル-2, 2, 6, 6, テトラメチルピペリジーン-4-オール (4 HT) を含むニトロキシド (すなわち、ニトロキシル化合物)、及びジニトロブチルフェノールを含む芳香族性ニトロ化合物 [US ' 7 6 0 の要約、カラム 3、第 2 6 ~ 3 2 行; カラム 4、第 1 ~ 2 行、第 1 2 行に関連する] を組み合わせて使用したビニルモノマーの重合阻害を開示する。

【0010】

前記 US ' 7 6 0 は、ニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物及び芳香族性ニトロ化合物を組み合わせた使用を開示して教示する。

40

【0011】

前記 US ' 7 6 0 は、ニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物又は芳香族性ニトロ化合物のいずれか一方の使用が不利である (against) と、開示して教示する [US ' 7 6 0 のカラム 5、第 5 0 ~ 5 6 行; カラム 6、第 1 0 ~ 1 4 及び 4 2 ~ 4 6 行; カラム 7、第 3 6 ~ 4 1 行に関連する]。

【0012】

しかしながら、DNBPを含む前記芳香族性ニトロ化合物は、より多い量で使用され、及び/又はヒトへの曝露についてそれらの有毒な性質でも知られている [US ' 7 6 0 のカラム 1、第 6 4 ~ 6 8 行に関連する]。

50

【0013】

したがって、産業は、前記芳香族性ニトロ化合物を避けることができる添加組成物を目標としている。芳香族性ニトロ化合物の消費を避けるためのあらゆる努力は、産業の問題を小さくするであろう。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0014】

【特許文献1】米国特許第5254760号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0015】

本発明の必要性：

したがって、なお、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびに該組成物を用いることによりビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法の必要性があり、ここで、前記添加組成物は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのに好適であるのみならず、芳香族性ニトロ化合物を含まない。

【0016】

本発明により解決されるべき問題：

したがって、本発明は、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することにより、上述した、存在する産業上の問題への解決策を提供することを目指す。ここで、前記添加組成物は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのに好適であるのみならず、芳香族性ニトロ化合物を含まない。

20

【0017】

上記の目標に加え、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することを目指す。ここで、前記添加組成物は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのに好適であるのみならず、低減された又は最小化された、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を含む。

【0018】

30

本発明の目的：

したがって、本発明の主要な目的は、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することである。ここで、前記添加組成物は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのに好適であるのみならず、芳香族性ニトロ化合物を含まない。

【0019】

本発明の別の主要な目的は、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することである。ここで、前記添加組成物は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのに好適であるのみならず、低減された又は最小化された、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を含む。

40

【0020】

効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することもまた、本発明の目的である。ここで、前記添加組成物は、低減された又は最小化された量の、1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を含み、芳香族性ニトロ化合物を含まず、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのになお好適であり、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物単独の投与量と比較して、同一又はより良好な許容可能レベルの、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合の制御及び阻害を達成するために、比較的より低投与量であることをなお要求する。

50

【0021】

効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することをもた、本発明の目的である。ここで、前記添加組成物は、1種又は2種以上のアミン及び低減された又は最小化された量の、1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を含み、芳香族性ニトロ化合物を含まず、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのになお好適であり、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物単独の投与量と比較して、同一又はより良好な許容可能レベルの、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合の制御及び阻害を達成するために、比較的より低投与量であることをなお要求し、ここで、前記アミンは、脂肪族アミンである。

10

【0022】

本発明は、特に、効率的な添加組成物、及びその使用及び調製の方法、ならびにビニル芳香族性モノマーの重合を制御して阻害する方法を提供することを目標とする。ここで、前記添加組成物は、1種又は2種以上のアミン及び低減された又は最小化された量の、1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を含み、芳香族性ニトロ化合物を含まず、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を実質的に制御して阻害するのになお好適であり、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物単独の投与量と比較して、同一又はより良好な許容可能レベルの、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合の制御及び阻害を達成するために、比較的より低投与量であることをなお要求し、ここで、前記アミンは、第三級アミン、第二級アミン及び第一級アミンを含む群から選択される脂肪族アミンであり、好ましくは、前記アミンは、第三級アミンであり、したがって、本発明の前記組成物は、経済的であるのみならず、環境に優しい。

20

【0023】

本発明はまた、より高温を含む、より広範囲の温度での、及び空気の下での、ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物の性能を改善することを目標とし、ここで、前記組成物は、1種又は2種以上の脂肪族アミンをさらに含む。

【0024】

本発明の他の目的及び利点は、本発明の範囲を限定することを意図しない例と共に読むと、以下の説明からより明らかとなるであろう。

【課題を解決するための手段】

30

【0025】

本発明の説明及び好ましい態様：

従来技術の上記の問題を克服し、本発明の上記の目的を達成することを目標として、本発明者らは、脂肪族アミンをニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物からなる組成物に添加した場合であって、芳香族性ニトロ化合物さえない場合に、ニトロキシドの重合制御及び阻害の効率が実質的に改善されるのみならず、驚くべきことに及び予期しなかったことに、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合もまた、1種又は2種以上のニトロキシド化合物及び1種又は2種以上の脂肪族アミン化合物を含む組成物の、実質的に低減された投与量で、許容可能なレベルに制御されて阻害され、これにより、前記組成物は経済的で環境に優しいものとなることを見出した。

40

【0026】

従来技術の上記の問題を克服し、本発明の上記の目的を達成することを目標として、本発明者らは、芳香族性ニトロ化合物がなく、1種又は2種以上の脂肪族第三級アミン、又は1つ又は2つ以上のヒドロキシル基を含む脂肪族第三級アミン又は1種又は2種以上の脂肪族第二級アミン又は1種又は2種以上の脂肪族第一級アミンあるいはこれらの混合物を、1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物に添加する場合に、ニトロキシドの重合制御及び阻害の効率が実質的に改善されるのみならず、驚くべきことに及び予期しなかったことに、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合もまた、ニトロキシド及び脂肪族アミン化合物を含む組成物の、実質的に低減された投与量で、許容可能なレベルに制御されて阻害され、これにより、前記組成物は経済的で環境に優し

50

いものとなることを見出した。

【0027】

したがって、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物に関し、前記組成物は：

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに

(b) 第三級アミン、第二級アミン及び第一級アミンを含む群から選択される、1種又は2種以上の脂肪族アミンであって、好ましくは、前記アミンは、第三級アミン、
を含むことを特徴とする。

【0028】

したがって、一態様において、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物に関し、前記組成物は：

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに、

(b) 1種又は2種以上の第三級アミン、
を含むことを特徴とする。

【0029】

したがって、一態様において、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための添加組成物に関し、前記組成物は：

(a) 1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；
を含み、さらに

(b) 第一級アミン及び第二級アミンからなる群から選択される、1種又は2種以上のアミン、
を含むことを特徴とする。

【0030】

本発明に従い、前記脂肪族アミンは、脂肪族第三級アミンであり、前記脂肪族第三級アミンは、前記第三級アミンのアルキル鎖中に1つ又は2つ以上のヒドロキシル基を含み、好ましくは、前記第三級アミンのアルキル鎖中に3つのヒドロキシル基を含み、より好ましくは、前記ヒドロキシル基は、ヒドロキシアルキル基である。

【0031】

本発明の最も好ましい態様の1つに従い、該アミンは、ヒドロキシルアルキル第三級アミンである。

【0032】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該アミンは、エチレンオキシド処理されたアミンである。

【0033】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該アミンは、プロピレンオキシド処理されたアミンである。

【0034】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該アミンは、第三級アルキルアミンである。

【0035】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該アミンは、ヒドロキシルアルキル第三級アミン、エチレンオキシド処理されたアミン、プロピレンオキシド処理されたアミン、第三級アルキルアミンの1種又は2種以上の混合物である。

【0036】

本発明の最も好ましい態様の1つに従い、該ヒドロキシルアルキル第三級アミンは、トリス（2-ヒドロキシプロピル）アミン（TIPA）である。

【0037】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該エチレンオキシド処理されたアミンは、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン（THEED）で

10

20

30

40

50

ある。

【0038】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該プロピレンオキシド処理されたアミンは、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)である。

【0039】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該ヒドロキシルアルキル第三級アミンは、トリエタノールアミン(TEA)である。

【0040】

本発明の好ましい態様の1つに従い、該第三級アルキルアミンは、トリス[N-ブチルアミン](TBA)である。

10

【0041】

本発明の態様の1つに従い、該第一級アミンは、ヒドロキシルアルキル第一級アミン及びアルキル第一級アミンを含む群から選択される。

【0042】

本発明の態様の1つに従い、該第二級アミンは、アルキル第二級アミンである。

【0043】

本発明の態様の1つに従い、該ヒドロキシルアルキル第一級アミンは、モノエタノールアミン(MEA)である。

【0044】

20

本発明の態様の1つに従い、該アルキル第一級アミンは、オクチルアミン(OA)である。

【0045】

本発明の態様の1つに従い、該アルキル第二級アミンは、ジブチルアミン(DBA)である。

【0046】

本発明の組成物が、1種又は2種以上の該アミンを含む場合には、驚くべきことに及び予期しなかったことに、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するためのニトロキシド化合物の効率が、許容可能なレベルにまで実質的に改善されることが見出された。この際に、実質的にニトロキシド化合物の投与量が低減され、芳香族性ニトロ化合物は使用されない。これにより、本発明の組成物は、比較的経済的で環境に優しいものとなる。

30

【0047】

本発明の態様の1つに従い、本発明の組成物は：

a) 約40～約99.75重量%のI) 該ニトロキシド(すなわち、ニトロキシル)化合物；及び

b) 約0.25～約60重量%のII) 該アミン又はそれらの混合物、を含む。

【0048】

本発明の好ましい態様の1つに従い、本発明の組成物を、スチレンを含むモノマーの前記ストリームの重量に対し、約0.01ppm～約2000ppmの、好ましくは、約1ppm～約2000ppmの量で、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーのストリームに添加する。

40

【0049】

本発明に従い、前記ニトロキシド(又はニトロキシル)化合物は、ジ-tert-ブチルニトロキシル、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オール、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-オン及びそれらの誘導体；及びビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)セバシン酸、ビス(1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)コハク酸、ビス(1-オキシ

50

ルー 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) アジピン酸を含む、ジニトロオキシド及び誘導体、及びそれらの混合物、を含む群から選択される。

【0050】

本発明の好ましい態様に従い、前記ニトロキシド (又はニトロキシル) 化合物は、ビス (1-オキシルー 2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル) セバシン酸及び 1-オキシルー 2, 2, 6, 6, テトラメチルピペリジン-4-オール又は 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 (又は 4-ヒドロキシ Tempo 又は 4-HT) 及びそれらの混合物を含む群から選択される。

【0051】

本発明の最も好ましい態様に従い、前記ニトロキシド (又はニトロキシル) 化合物は、1-オキシルー 2, 2, 6, 6, テトラメチルピペリジン-4-オール (又は 4-ヒドロキシ Tempo 又は 4-HT) である。

10

【0052】

本発明の好ましい態様の 1 つに従い、本発明の組成物は、芳香族性ニトロ化合物を含まない。

【0053】

したがって、別の態様において、本発明はまた、全体が参照により引用される (a reference to which is drawn in entirety) 本明細書において説明される、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物を使用して、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する方法に関し、ここで、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームを、1 種又は 2 種以上のニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物及び 1 種又は 2 種以上の該アミンを含む添加組成物で処理する。

20

【0054】

特に、第二態様において、本発明は、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するために使用する方法に関し、ここで、該組成物は：

(a) 1 種又は 2 種以上のニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物；

を含み、さらに、

(b) 第三級アミン、第二級アミン及び第一級アミンを含む群から選択される、1 種又は 2 種以上の脂肪族アミンであって、好ましくは、前記アミンは、第三級アミン；

30

を含み、

該モノマーを該組成物で処理すること、

を特徴とする。

【0055】

したがって、この第二態様において、本発明は、特に、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するために使用する方法に関し、ここで、該組成物は：

(a) 1 種又は 2 種以上のニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物；

を含み、さらに、

(b) 1 種又は 2 種以上の第三級アミン、

40

を含み、

該モノマーを該組成物で処理すること、

を特徴とする。

【0056】

したがって、この第二態様において、本発明はまた、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するために使用する方法に関し、ここで、該組成物は：

(a) 1 種又は 2 種以上のニトロキシド (すなわち、ニトロキシル) 化合物；

を含み、さらに、

(b) 第一級アミン及び第二級アミンからなる群から選択される、1 種又は 2 種以上のア

50

ミン；
を含み、
該モノマーを該組成物で処理すること、
を特徴とする。

【0057】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームは、ストリーム又はモノマーストリームと、あるいは芳香族性ビニルモノマーストリームと称され得る。

【0058】

本発明の態様の1つに従い、本発明の該添加組成物を使用する方法は、該モノマーストリームを、モノマーの重量に基づき、約0.01ppm～約2000ppmの、好ましくは、約1ppm～約2000ppmの該組成物で処理することを含む。

10

【0059】

全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の前記組成物の全ての特徴は、本発明の該組成物を使用する本発明の方法に含まれたものとみなされることは、留意すべきであってよい。

【0060】

したがって、第三態様において、本発明はまた、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法に関し、ここで、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームを、1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物及び1種又は2種以上の該アミンを含む添加組成物で処理する。

20

【0061】

特に、第三態様において、本発明は、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法に関し、ここで、該組成物は：

（a）1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；

を含み、さらに、

（b）第三級アミン、第二級アミン及び第一級アミンを含む群から選択される、1種又は2種以上の脂肪族アミンであって、好ましくは、前記アミンは、第三級アミン；

30

を含み、

該組成物を該モノマーに添加すること、

を特徴とする。

【0062】

したがって、この第三態様において、本発明は、特に、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法に関し、ここで、該組成物は：

（a）1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；

を含み、さらに、

（b）1種又は2種以上の第三級アミン；

を含み、

該組成物を該モノマーに添加すること、

を特徴とする。

40

【0063】

したがって、この第三態様において、本発明はまた、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための方法に関し、ここで、該組成物は：

（a）1種又は2種以上のニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物；

を含み、さらに、

50

(b) 第一級アミン及び第二級アミンからなる群から選択される、1種又は2種以上のアミン；
を含み、
該組成物を該モノマーに添加すること、
を特徴とする。

【0064】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームは、ストリーム又はモノマーストリームと、あるいは芳香族性ビニルモノマーストリームと称され得ることは、留意すべきであってよい。

【0065】

本発明の態様の1つに従い、本発明の該添加組成物を用いることにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための前記方法は、モノマーの重量に基づき、約0.01ppm～約2000ppmの、好ましくは、約1ppm～約2000ppmの該組成物を、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーストリームに添加することを含む。

【0066】

全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の前記組成物の全ての特徴は、本発明の該添加組成物を使用することにより、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための本発明の方法に含まれたものとみなされることは、留意すべきであってよい。

【0067】

本発明の態様の1つに従い、本発明の該組成物を、前記ストリームがプロセッシングシステム中に入る前か、又は前記ストリームがプロセッシングシステム中に入った後のいずれかに、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む、前記モノマーストリームと混合するか又は前記モノマーストリームに添加してもよいが、好ましくは、プロセッシングが開始される前に、芳香族性ビニルモノマーの重合が回避されるように、前記組成物を、芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームに添加する。

【0068】

本発明の態様の1つに従い、前記ニトロキシド化合物及び前記アミン化合物を、個別に又は混合後に、前記モノマーストリームと混合するか、又は前記モノマーストリームに添加してもよい。

【0069】

本発明の態様の1つに従い、本発明の組成物を、約50℃～約180℃の、好ましくは、約60℃～約180℃に変化する、広範な温度にわたって、モノマーストリーム中で使用するか、モノマーストリームと共に使用するか、又はモノマーストリームに添加してもよい。

【0070】

本発明の前記組成物を、前記組成物を調製するための、あらゆる既知のやり方で調製してもよい。

【0071】

したがって、第四態様において、本発明はまた、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明のアミン及びニトロキシド系添加組成物を調製する方法に関し、ここで、前記ニトロキシド及び該アミン化合物を、個別に又は混合後に添加する。

【0072】

特に、第四態様において、本発明は、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を調製するための方法に関し、ここで、前記方法は：

(A) 1種又は2種以上の該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を混合すること、

10

20

30

40

50

を含み、該ニトロキシド化合物又はそれらの混合物を、

(B) 第三級アミン、第二級アミン及び第一級アミンを、好ましくは、前記第三級アミンを含む群から選択される、1種又は2種以上の脂肪族アミン、とさらに混合することを特徴とする。

【0073】

したがって、この第四態様において、本発明は、特に、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を調製するための方法に関し、ここで、前記方法は：

(A) 1種又は2種以上の該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を混合すること、

10

を含み、該ニトロキシド化合物又はそれらの混合物を、

(B) 1種又は2種以上の第三級アミン、

とさらに混合することを特徴とする。

【0074】

したがって、この第四態様において、本発明はまた、スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害するための、全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の添加組成物を調製するための方法に関し、ここで、前記方法は：

(A) 1種又は2種以上の該ニトロキシド（すなわち、ニトロキシル）化合物を混合すること、

を含み、該ニトロキシド化合物又はそれらの混合物を、

20

(B) 第一級アミン及び第二級アミンからなる群から選択される、1種又は2種以上のアミン、

とさらに混合することを特徴とする。

【0075】

スチレンを含む芳香族性ビニルモノマーを含む前記ストリームは、ストリーム又はモノマーストリームと、あるいは芳香族性ビニルモノマーストリームと称され得ることは、留意すべきであってよい。

【0076】

全体が参照により引用される本明細書において説明される、本発明の前記組成物の全ての特徴は、本発明の添加組成物を調製するための本発明の方法に含まれたものとみなされることは、留意すべきであってよい。

30

【発明の効果】

【0077】

前記態様の1つにおいて、本発明者は、本発明の組成物が、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(THED)及びN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)からなる群から選択されるアミンのいずれか1種を含む場合に、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は実質的に改善されるが、前記効率改善は、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン(TIPA)を含む前記組成物ほど実質的でないことを見出した。したがって、本発明の最も好ましい態様によれば、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン(TIPA)は、最も好ましいアミンである。

40

【0078】

別の態様において、本発明者は、本発明の組成物が、トリエタノールアミン(TEA)、トリス[N-ブチルアミン](TBA)、モノエタノールアミン(MEA)、オクチルアミン(OA)、ジブチルアミン(DBA)からなる群から選択されるアミンのいずれか1種を含む場合に、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は実質的に改善されるが、前記効率改善は、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(THED)又はN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)を含む前記組成物ほど実質的でないことを見出した。したがって、本発明のより好ましい態

50

様によれば、N, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(TH E E D)及びN, N, N', N' -テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Q u a d r o l)は、より好ましいアミンである。驚くべきことに及び予期しなかったことに、約200ppm又はそれ以上の投与量の組成物で使用された場合には、ジブチルアミン(D B A)がより良好な効率を示すことを見出した。

【0079】

なお別の態様において、本発明者は、本発明の組成物が、N, N, ジsec-ブチルパラフェニレンジアミン(U O P 5)、エチレンジアミン(E D A)、テトラエチレンペンタミン(T E P A)、ジプロピルアミン(D P A)、又はジエタノールアミン(D E A)からなる群から選択されるアミンのいずれか1種を含む場合に、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は実質的に改善されないことを見出した。したがって、一態様において、本発明の組成物は、N, N, ジsec-ブチルパラフェニレンジアミン(U O P 5)、エチレンジアミン(E D A)、テトラエチレンペンタミン(T E P A)、ジプロピルアミン(D P A)、又はジエタノールアミン(D E A)からなる群から選択されるアミンのいずれの1種も含まない。これらのアミンのいくつかは、ニトロキシドの極めてわずかな(very marginal)効率改善をもたらすが、同様のことが商業的に実現可能ではないことは、留意すべきであってよい。

10

【0080】

本発明のさらなる利点及び態様は、以下の例からより明らかになるであろう。

【発明を実施するための形態】

20

【0081】

本発明を、ここで、本発明を限定するものであることを意図しないが、本発明を実施するモード及びベストモードを例示するために組み込まれる、以下の例を活用して説明する。

【0082】

実験

主要実験

以下の実験において、秤量した、蒸留したスチレン及び添加剤を、温度計ならびに窒素導入部及び排出部を備えた反応器(管型反応器又は丸底反応器)中に取り込んだ。これらの実験において、機械式攪拌機を使用せず管型反応器を使用し、十分なN₂流を維持して、適切な攪拌を確保した。前記反応を、約120℃で約2時間行った。所定の継続時間後、前記反応器を、砕いた氷に浸すことにより約10℃より下まで冷却した。前記反応器の内容物を、次いでビーカーに注いだ。この同一のビーカーに、約1.5~2gの冷却された重合混合物につき、約80gのメタノールを使用して、スチレン溶液中に生成した前記ポリマーを沈殿させた。得られた前記沈殿物をろ過し、乾燥してメタノールを除去して秤量した。

30

【0083】

前記沈殿物の重量を、以下の表において、精製したポリマーの%として報告した。

【0084】

スチレンを、使用前に、安定剤を除去するために精製した。

40

【0085】

以下の例において、従来技術における添加剤は、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-オール(又は4-ヒドロキシTempo又は4-HT)である、ニトロキシドであり、スチレンの重量に対して、約100、200、300、500、又は1000ppmの量で用いた。

【0086】

以下の例において、本発明の添加剤は、1-オキシル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジーン-4-オール(又は4-ヒドロキシTempo又は4-HT)であるニトロキシド及び3個のヒドロキシル基を含むトリイソプロパノールアミン(T I P A)である脂肪族アミンを含む組成物であり、ここで、約1~約20ppmのT I P Aを、前記秤量

50

のニトロキシドに添加する。

【0087】

実験1－

120℃まで2時間加熱することにより、10gの蒸留スチレンで行った場合の、上記主要実験の結果を表1に示す。

【0088】

【表1】

表－I

従来技術 の組成物 の活性投 与量(ppm) ↓	従来技術の 添加剤で生 成したポリ マー%	本発明の組成 物の活性投与 量(ppm)↓	本発明の組成 物で生成した ポリマー%	本発明の技術的効果
100 ppm	13.19	100 + 4 TIPA	11.22	ニトロキシドの重合 阻害効率が改善さ れ、生成したポリマ ー%は、ニトロキシ ド中の脂肪族第三級 アミンの添加で、実 質的に減少してい る。
		100 + 10 TIPA	10.9	
		100 + 15 TIPA	6.28	
		100 + 20 TIPA	4.3	
200 ppm	9.38	100 + 15 TIPA	6.28	
		100 + 20 TIPA	4.3	
300 ppm	5.1	100 + 20 TIPA	4.3	

上記表－Iから、わずか4ppm～20ppmのTIPAを、100ppmの4HT（従来技術の添加剤）に添加する場合に、スチレンの重合を制御して阻害するための4HTの効率は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、実質的に改善されることが理解される。

【0089】

また、表－Iから、スチレンの重合は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、100ppmの4HT（従来技術の添加剤）中の4～20ppmのTIPAの添加のみにより、実質的に減少することが明らかである。

【0090】

4ppm（全組成の3.85%）、10ppm（全組成の9.09%）、15ppm（全組成の13.04%）及び20ppm（全組成の16.67%）のTIPAが100ppmの4HTに添加される場合には、100ppmの4HT単独により生成した前記ポリマー%（%polymer）は、それぞれ13.19%から11.22%に、10.9%に、6.28%に、及び4.3%に実質的に減少することは、留意すべきであってよい。

【0091】

また、表－Iから、100ppmの4HT及び15ppmのTIPA（全組成の、13.04%のTIPA）を含む組成物について、生成した前記ポリマー%は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、200ppmの4HTからなる組成物により生成したポリマー%より実質的に低く、これにより、前記本発明の組成物により4HTの半分の投与量の節約をもたらすことを意味し、よって、経済的で環境に優しいことは明らかである。

【0092】

また、表－I から、100 ppmの4HT及び20 ppmのTIPA（全組成の、16.67%のTIPA）を含む組成物について、生成した前記ポリマー%は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、300 ppmの4-HTからなる組成物により生成したポリマー%より実質的に低く、これにより、前記本発明の組成物により4-HTの3分の2の投与量の節約をもたらすことを意味し、よって、経済的で環境に優しいことは明らかである。

【0093】

実験2－

135℃まで2時間加熱することにより、10gの蒸留スチレンで行った場合の、上記主要実験の結果を表1に示す。

【0094】

【表2】

表－I I

従来技術の組成物の活性投与量(ppm) ↓	従来技術の添加剤で生成したポリマー%	本発明の組成物の活性投与量(ppm) ↓	本発明の組成物で生成したポリマー%	本発明の技術的效果
500 ppm	16.7	500 + 5 TIPA	6.45	ニトロキシドの重合阻害効率が改善され、生成したポリマー%は、ニトロキシド中の脂肪族第三級アミンの添加で、実質的に減少している。
		500 + 10 TIPA	6.05	
		500 + 15 TIPA	5.72	
		500 + 20 TIPA	4.9	
1000 ppm	6.13	500 + 10 TIPA	6.05	
		500 + 15 TIPA	5.72	
		500 + 20 TIPA	4.9	

表－I I から、わずか5 ppm～20 ppmのTIPAを、500 ppmよりさらに多い投与量の4HT（従来技術の添加剤）に添加し、添加剤を含むスチレンストリームを135℃より高い温度で処理した場合には、スチレンの重合を制御して阻害するための4-HTの効率は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、実質的に改善されることが理解される。

【0095】

また、表－I I から、スチレンの重合は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、500 ppmの4HT（従来技術の添加剤）中の5～20 ppmのTIPAの添加のみにより、実質的に減少することが明らかである。

【0096】

5 ppm（全組成のわずか0.99%）、10 ppm（全組成のわずか1.96%）、15 ppm（全組成のわずか2.91%）及び20 ppm（全組成のわずか3.85%）のTIPAが500 ppmの4HTに添加される場合には、500 ppmの4-HT単独により生成した前記ポリマー%は、135℃より高い温度であっても、それぞれ16.7%から6.45%に、6.05%に、5.72%に、及び4.9%に実質的に減少することは、留意すべきであってよい。達成された減少は、約3倍よりもさらに大きい。

【0097】

また、表－I I から、500 ppmの4HT及び10 ppmのTIPA（全組成の、わずか1.96%のTIPA）を含む組成物について、生成した前記ポリマー%は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、1000 ppmの4-HTからなる組成物により生

10

20

30

40

50

成したポリマー%より低く、これにより、前記本発明の組成物により4-HTの半分の投与量の節約をもたらすことを意味し、よって、経済的で環境に優しいことは明らかである。

【0098】

実験3～5：

以下の例において、上記の主要実験については、従来技術の組成物は、100、200、及び300ppmの量で用いられる4-HTであり、本発明の組成物は、ニトロキシドである4-HT及びさらに本発明のアミンであるTIPA、THEED、Quadrol、TEA、TBA、MEA、OA、DBAを含む組成物であり、99：1、98：2、95：5、90：10、85：15、80：20、70：30及び50：50の重量比で用いられ、前記組成物は、100、200及び300ppmで作製される。

10

【0099】

本発明者は、本発明の組成物の結果を、4-HT及びUOP5、EDA、TEPA、DPA、又はDEAからなる群から選択されるアミンを含む添加組成物と、比較目的のためにさらに比較した。

【0100】

表I I I、I V及びVにおけるデータから明らかとなっており、約1～150ppmのTIPA、THEED、Quadrol、TEA、TBA、MEA、OA又はDBAを、4-HTに添加し、4-HT：アミンの99：1、98：2、95：5、90：10、85：15、80：20、70：30及び50：50の重量比を有するように全体で100、200及び300ppmの組成物を作製することにより、スチレンの重合を制御して阻害するための、4-HTからなる従来技術の組成物の効率は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、一般的に改善される。

20

【0101】

明らかとなっており、本発明の組成物が、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(THEED)及びN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)からなる群から選択されるアミンのいずれか1種を含む場合には、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は実質的に改善されるが、前記改善は、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン(TIPA)を含む前記組成物ほど実質的でない。したがって、本発明の最も好ましい態様によれば、トリス(2-ヒドロキシプロピル)アミン(TIPA)は、最も好ましいアミンである。

30

【0102】

また明らかとなっており、本発明の組成物が、トリエタノールアミン(TEA)、トリス[N-ブチルアミン](TBA)、モノエタノールアミン(MEA)、オクチルアミン(OA)、ジブチルアミン(DBA)からなる群から選択されるアミンのいずれか1種を含む場合には、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は改善されるが、前記効率改善は、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(THEED)又はN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)を含む前記組成物ほど実質的でない。したがって、本発明のより好ましい態様によれば、N, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン(THEED)及びN, N, N', N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン(Quadrol)は、より好ましいアミンである。

40

【0103】

明らかとなっており、ジブチルアミン(DBA)は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、約200ppm又はそれ以上の投与量の組成物で使用された場合には、より良好な効率を示す。

【0104】

また明らかとなっており、本発明の組成物が、N, N, ジsec-ブチルパラフェニレンジ

50

アミン（UOP5）、エチレンジアミン（EDA）、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、ジプロピルアミン（DPA）、又はジエタノールアミン（DEA）からなる群から選択される比較アミンのいずれか1種を含む場合に、前記ニトロキシドのスチレンを含む芳香族性ビニルモノマーの重合を制御して阻害する効率は実質的に改善されない。したがって、一態様において、本発明の組成物は、N, N, ジsec-ブチルパラフェニレンジアミン（UOP5）、エチレンジアミン（EDA）、テトラエチレンペンタミン（TEPA）、ジプロピルアミン（DPA）、又はジエタノールアミン（DEA）からなる群から選択されるアミンのいずれの1種も含まない。これらのアミンのいくつかは、ニトロキシドの極めてわずかな効率改善をもたらすが、同様のことが商業的に実現可能ではないことは、留意すべきであってよい。

10

【0105】

驚くべきことに及び予期しなかったことに、アミンの濃度の増加とともに、すなわち、20%又はそれより多いアミンを4HTに添加する場合に、本発明の添加組成物の重合阻害効率は、わずかに減少し、その理由は現在わかっていないことは、留意すべきであってよい。

【0106】

したがって、上記の実験データ及びその分析の観点から、4HT及びさらにTIPA、THEED、Quadrol、TEA、TBA、MEA、OA及びDBAからなる群から選択されるアミンを含む、本発明の添加組成物のみが、驚くべきことに及び予期しなかったことに、4HTからなる従来技術の添加組成物の制御及び重合阻害効率の改善をもたらす、これらの研究成果により本発明の組成物の相乗効果が確認されると結論づけることができる。

20

【0107】

実験6：

上記主要実験をまた、4HTからなる従来技術の添加組成物；及び4HT及びTIPAを含む本発明の添加組成物について、丸底反応器で行い、本発明のアミン添加剤の添加により、スチレンの重合を制御して阻害するための従来技術の添加組成物の効率は、驚くべきことに及び予期しなかったことに、丸底反応器においても一般的に改善されたことが見出された。

【0108】

30

【表3】

表-VI

組成	投与量、活性、ppm	ポリマー%
4HT	100	13.27
4HT	200	9.11
4HT	300	6.79
4HT	400	2.32
4HT + TIPA (90:10)	100	10.17
4HT + TIPA (90:10)	200	4.42
4HT + TIPA (95:5)	200	5.15

40

上記実験データにより、前記相乗効果、及び従来技術の前記添加組成物及び比較組成物に対する、本発明の前記添加組成物の驚くべき及び予期しない技術的效果及び利点が確認される。

【0109】

上記研究成果の全てにより、より低い温度で及びより高い温度での本発明の組成物の相

50

乗的な、驚くべき及び予想しない効果が確認される。

【0110】

また上記研究成果の全てにより、スチレンの重合を制御して阻害するための従来技術の添加剤の効率の連続的な増加があることが確認される。

【0111】

また上記研究成果の全てにより、本発明の組成物は、同投与量の従来技術の添加剤で、スチレンの重合を制御して阻害するための、ずっと良好な効率を達成することができることが確認され、これにより、本発明により、経済的及び環境的利益がもたらされることを意味する。

【0112】

10

上記実験結果により、本発明により提供される組成物が、従来技術の添加剤よりはるかに有利であり、よって、従来技術の添加剤に対する技術的利点及び驚くべき効果を有することが確認される。

【0113】

本明細書において用いられる用語「約」は、特許請求の範囲に記載した発明の範囲を拡張することを意図するものではなく、当該技術分野において容認できる実験誤差を含むためだけに組み入れられたものであることは、留意すべきであってよい。

【0114】

【表 4】

表 I I I

活性投 与量 4HT: アミン の比	全体 投与量 (ppm)	活性投 与量 4HT+ アミン	4HT	4HT/ TIPA	4HT/ THE ED	4HT/ Quad rol	4HT/ TEA	4HT/ MEA	4HT/ TBA	4HT/ オク チル アミ ン	4HT/ DPA	4HT/ DEA	4HT/ UOP5	4HT/ DBA	4HT/ EDA	4HT/ TEPA
99:1	100	99+1	13.9	11.15	11.65	11.57	12.86	12.50	12.95	12.82	12.27	12.83	13.04	13.33	13.65	13.85
98:2	100	98+2	13.9	10.61	11.16	11.23	12.25	12.18	12.61	12.35	11.86	12.32	13.22	13.58	13.91	14.22
95:5	100	95+5	13.9	8.84	9.81	9.95	11.06	12.08	11.82	11.95	11.68	12.52	13.55	13.78	14.1	14.08
90:10	100	90+10	13.9	7.52	9.15	9.25	10.38	11.83	11.5	11.25	11.58	12.9	13.69	14.01	14.2	14.5
85:15	100	85+15	13.9	7.34	8.89	8.80	9.31	11.25	11.0	10.86	11.94	13.35	13.92	14.25	14.4	14.67
80:20	100	80+20	13.9	7.4	8.45	8.43	9.05	11.05	11.2	11.56	12.60	14.0	14.21	14.4	14.61	14.75
70:30	100	70+30	13.9	8.10	9.26	9.16	9.97	11.20	11.68	12.15	13.24	15.6	14.68	14.64	14.86	15.15
50:50	100	50+50	13.9	8.30	9.92	9.82	10.87	11.98	13.05	13.11	14.56	16.8	15.59	15.11	15.96	16.27

【表 5】

表 I V

活性投 与量 4HT: アミン の比	全体 投与 量 (ppm)	4HT+ア ミンの 活性投 与量 (ppm)	4HT	4HT/ TIPA	4HT/ THE ED	4HT/ Quad rol	4HT/ TEA	4HT/ MEA	4HT/ DBA	4HT/ TBA	4HT/ オク チル アミ ン	4HT/ DPA	4HT/ DEA	4HT/ UOP5	4HT/ EDA	4HT/ TEPA
99:1	200	198+2	9.38	3.05	4.49	4.5	8.86	8.2	6.47	9.09	8.8	9.10	9.21	9.33	9.52	9.64
98:2	200	196+4	9.38	2.5	3.87	3.94	7.08	7.87	6.66	8.83	8.33	8.53	9.08	9.67	9.8	9.92
95:5	200	190+10	9.38	2.14	3.47	3.53	5.26	7.41	6.90	8.45	8.03	8.39	9.27	9.82	9.91	10.20
90:10	200	180+20	9.38	1.91	3.12	3.06	4.11	7.21	7.25	8.08	7.42	8.11	9.54	10.02	10.22	10.55
85:15	200	170+30	9.38	1.74	2.75	2.86	3.58	7.08	7.55	7.60	7.11	8.62	9.76	10.33	10.5	10.77
80:20	200	160+40	9.38	1.80	2.42	2.49	3.22	7.25	7.82	7.96	7.66	9.35	10.2	10.52	10.71	11.88
70:30	200	140+60	9.38	2.53	3.22	3.18	4.06	7.64	8.21	8.24	8.11	9.91	10.9	11.0	11.14	12.07
50:50	200	100+100	9.38	3.10	3.65	3.62	4.98	8.25	9.02	9.65	8.95	10.28	11.5	11.5	11.26	12.79

【表 6】

表 V

活性投 与量 4HT: アミン の比	全体 投与 量、 ppm	4HT+ア ミンの 活性投 与量 (ppm)	4HT	4HT/ TIPA	4HT/ THE ED	4HT/ Quad rol	4HT/ TEA	4HT/ MEA	4HT/ TBA	4HT/ オク チル アミ ン	4HT/ DBA	4HT/ UOP5	4HT/ DEA	4HT/ DPA	4HT/ EDA	4HT/ TEPA
99:1	300	297+3	5.1	1.35	2.28	2.23	4.74	3.95	4.8	4.53	4.15	5.05	5.06	4.91	5.2	5.5
98:2	300	294+6	5.1	1.07	1.50	1.55	4.05	3.24	4.09	3.92	3.53	5.24	4.95	4.63	5.64	5.75
95:5	300	285+15	5.1	0.88	1.41	1.44	3.22	3.08	3.78	3.8	3.30	5.62	5.56	4.23	6.08	6.17
90:10	300	270+30	5.1	0.77	1.17	1.25	2.44	2.84	3.5	3.29	3.15	5.90	5.77	4.05	6.20	6.45
85:15	300	255+45	5.1	0.62	0.95	1.02	2.23	3.04	2.7	2.92	3.04	7.51	6.10	4.35	6.34	6.62
80:20	300	240+60	5.1	0.51	0.79	0.83	1.95	3.55	3.25	3.2	3.41	7.7	7.5	4.65	6.91	7.09
70:30	300	210+90	5.1	0.68	1.09	1.12	2.55	4.22	3.68	3.56	3.9	8.9	8.8	5.26	8.18	8.96
50:50	300	150+150	5.1	0.75	1.70	1.66	3.22	4.82	4.36	4.33	4.55	9.9	9.7	6.55	9.26	10.05

10

20

30

40

フロントページの続き

(74)代理人 100107766

弁理士 伊東 忠重

(74)代理人 100070150

弁理士 伊東 忠彦

(74)代理人 100091214

弁理士 大貫 進介

(72)発明者 サブラマニヤム, マヘッシ

インド国 マハラシュトラ州, ムンバイ 400064, マラド (ダブリュ), オルレム, ドゥモン
ント・ストリート, ドルフ・ケタール・タワー (番地なし)

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特表2002-524430 (JP, A)

特表2004-527632 (JP, A)

特表2003-507497 (JP, A)

特表2014-533774 (JP, A)

特開平01-013041 (JP, A)

特開2005-213369 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00-2/60

C07C 1/00-409/44

C10G 1/00-99/00