



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월22일

(11) 등록번호 10-1538836

(24) 등록일자 2015년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08K 5/3432 (2006.01) C07C 39/04 (2006.01)
C07D 211/94 (2006.01) C08F 2/38 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7032787

(22) 출원일자(국제) 2011년06월15일
심사청구일자 2013년01월10일

(85) 번역문제출일자 2012년12월14일

(65) 공개번호 10-2013-0027532

(43) 공개일자 2013년03월15일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/003398

(87) 국제공개번호 WO 2011/158499
국제공개일자 2011년12월22일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-138926 2010년06월18일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP06345681 A*

JP09124713 A

JP2002524430 A

JP2003515656 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

하쿠토 가부시키가이샤

일본국 도쿄도 신주쿠구 신주쿠 1쵸메 1반 13고

(72) 발명자

가토 다케아키

일본국 미에켄 요카이치시 베츠메이 6쵸메 6반 9
고 하쿠토 가부시키가이샤 요카이치 연구소 내

스즈키 아라타

일본국 도쿄도 신주쿠구 신주쿠 1쵸메 1반 13고
하쿠토 가부시키가이샤 내

(74) 대리인

한양특허법인

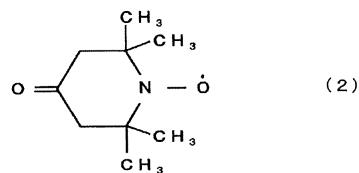
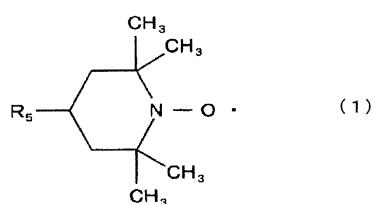
전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 이홍재

(54) 발명의 명칭 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물 및 이것을 이용한 비닐 화합물의 중합 방지 방법

(57) 요 약

비닐 화합물의 저장, 수송, 제조 시에 중합을 방지하는 것을 목적으로 하고, 저온이어도 N-옥실 화합물 결정이 석출될 우려가 없고, 취급에 뛰어나고, 또한, 높은 중합 방지 효과를 갖는 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물 및 상기 조성물을 이용하여 이루어지는 비닐 화합물의 중합 방지 방법을 제공한다. 여기에서, 상기 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물은, (A)하기 일반식 (1) 또는 화학 구조식 (2)로 표시되는 N-옥실 화합물 중 적어도 1종, (B)방향족환 상에 적어도 1개의 수산기를 갖는 방향족 화합물 및 (C)N-옥실 화합물의 용제를 함유한다. (식 (1) 중, R₅는, 수소 원자, 수산기, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 탄소수 1~3의 카르본산 또는 탄소수 1~3의 아미드기를 나타낸다)



명세서

청구범위

청구항 1

(A) 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 및 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 중 적어도 1종의 N-옥실 화합물, (B) 페놀, 메톡시페놀, 하이드로퀴논, 카테콜 및 4-t-부틸카테콜 중 적어도 1종 및 (C) N-옥실 화합물의 용제로서의 물, 알코올 화합물, 및 지방족 혹은 방향족 탄화수소 중 적어도 1종을 함유하고, 상기 N-옥실 화합물의 함유량이 조성물 전체의 10~80 중량%인 것을 특징으로 하며, 10°C 이하의 용액으로, 저장되거나 혹은 비닐 화합물에 첨가되는 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 용제가 물 또는 알코올 화합물이며, N-옥실 화합물의 함유량이 조성물 전체의 40~80 중량%인 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 용제가 지방족 혹은 방향족 탄화수소이며, N-옥실 화합물의 함유량이 조성물 전체의 10~30 중량%인 조성물.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 기재된 조성물을, 비닐 화합물을 포함하는 유체에 직접, 혹은, 용매에 희석하여 첨가하는 것을 특징으로 하는 비닐 화합물의 중합 방지 방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, N-옥실 화합물을 유효 성분으로서 함유하는 비닐 화합물의 개선된 중합 방지제 조성물에 관한 것이다. 저온에서도, N-옥실 화합물의 결정이 석출되지 않는 안정된 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물 및 이것을 사용한 비닐 화합물의 중합 방지 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비닐 화합물을 제조, 정제 혹은 수송, 저장하는 프로세스에 있어서는, 프로세스 내에서 상기 비닐 화합물에 열, 미량의 산소, 혹은 과산화물, 또한 금속 이온 등이 작용하여 래디칼 중합을 촉진하고, 장치 내에 중합물이 부착되는 등, 프로세스 내에서 열의 이동이 저해되고, 혹은 프로세스 유체의 흐름이 나빠지는 등 운전 상 지장을 초래하고, 긴급하게 운전을 정지하지 않을 수 없게 되는 등, 조업 상 큰 문제가 된다. 또, 중합에 의해 비닐 화합물의 수율이 저하하는 등의 문제가 있다.

[0003] 그 때문에, 그 저장, 또는 이송, 혹은 제조시에 있어서의 중합을 방지하는 수단으로서 여러 가지의 중합 방지제가 제안되어 있다. 그 중에서도, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실에 의해 대표되는 N-옥실 화합물은, 그 뛰어난 중합 방지 효과가 여러 문헌에 개시되어 있다. 예를 들면, 특히 문헌 1에는, 아크릴산의 안정화제로서 제3급 부틸니트로옥시드 또는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실 등의 N-옥시 화합물을 단독으로 이용함으로써, 하이드로퀴논, 페노티아진, 염화 제2동 등의 종래 공지의 것보다 뛰어난 중합 방지 효과를 얻을 수 있는 것이 기재되어 있다. 특히 문헌 2에는, 유기용매 중에서 산소 함유 가스를 이용하여 메타크릴레이인으로 메타크릴산을 제조할 때의 중합 억제제로서, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실 또는 2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실을 이용하는 것이 기재되어 있다. 특히 문헌 3에는, 3-옥소-2,2,5,5-테트라메틸피롤리디노옥실, 4-아세토시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디노옥실 등을 이용하는 방법이 기재되어 있다.

[0004]

한편, 이들 N-옥실 화합물은, 대부분이 실온에서 고체이기 때문에, 대상으로 하는 비닐 화합물에 첨가하는 방법으로서는, 상기 비닐 화합물이나 용제에 용해하여 적당한 농도의 액체 상태로 하고, 일단, 탱크 등에 저장하고, 정량 펌프 등에 의해 간헐 혹은 연속적으로 첨가하는 방법이 일반적이다. 그러나, N-옥실 화합물은, 비닐 화합물이나 그 외의 용제에 용해하여 용액으로 한 경우, 안정성의 면에서는 꼭 충분하지는 않고, 장기간 보존하면 래디컬이 소실되어 버리고, 중합 방지 효과가 저하된다는 결점이 있었다. 이들 결점을 해소하기 위해, 특히 문헌 4에는, N-옥실 화합물에 특정의 알코올류(예를 들면, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등)를 더하여 안정된 조성물을 제공하는 방법이 개시되어 있다. 또, 특히 문헌 5에는, 수용성의 N-옥실 화합물을 물에 용해하여 첨가하는 방법이 기재되어 있다. 이들의 경우, 수송비의 관점으로부터, 조성물이나 수용액 중의 N-옥실 화합물의 농도는, 높은 쪽이 유리하다.

[0005]

그러나, N-옥실 화합물은 용점이 높고 결정화되기 쉽기 때문에, 10°C 이하의 저온 상태에서는, 조성물 중에서 N-옥실 화합물이 결정 석출되는 경우가 있다. 이와 같이 결정이 석출되면, 펌프의 막힘을 일으키고, 주입 결함을 일으킨다는 문제가 있다. 또, 프로세스에의 송액 라인이 저온에 노출됨으로써, 송액 라인 내에서 결정화되어 라인이 폐색되거나, N-옥실 화합물의 조성물이나 용액을 저장해 두는 탱크 중에서 결정이 석출되고, 조성물 중의 용액 부분의 N-옥실 화합물량이 감소한다는 문제가 있다. 이들 문제에 의해 N-옥실 화합물이 대상으로 하는 프로세스에 적정하게 첨가되지 않으면, 상술과 같이, 래디컬 중합을 완전하게 정지하지 못하고, 조업상 큰 문제가 된다. 이들 결정화를 방지하기 위해서는, 조성물이나 그 용액 중의 N-옥실 화합물 농도를 매우 낮게 유지하거나, 혹은, 상기 탱크나 라인 및 펌프를 전기 혹은, 수증기에 의해 가온하고, 결정화를 막는 등의 대책이 필요했다. 그러나, 이러한 대책으로는, 유효 농도의 N-옥실 화합물을 프로세스에 첨가하기 위해서 아울러 다량의 불필요한 용제를 첨가하는, 또 적절한 가온 상태를 유지하기 위해서 번잡한 관리를 빼뜨릴 수 없는 등의 문제점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006]

(특허문헌 0001) 일본국 특허공고 소45-1054호 공보

(특허문헌 0002) 일본국 특허공고 소54-3853호 공보

(특허문헌 0003) 일본국 특허공고 소58-46496호 공보

(특허문헌 0004) 일본국 특허공개 평11-171906호 공보

(특허문헌 0005) 일본국 특허공개2000-103763호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007]

본 발명은 이러한 N-옥실 화합물 용액의 저온하에서의 결정의 석출을 미연에 방지하기 위해 이루어진 것이며, 저온에서 보존해도 결정이 석출될 우려가 없는 안정된 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물 및 이것을 이용하여 이루어지는 비닐 화합물의 중합 방지 방법을 제공하는 것을 과제로 한다.

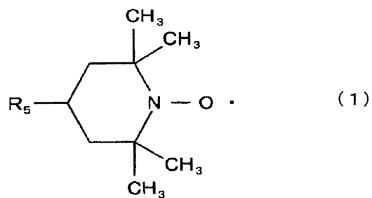
과제의 해결 수단

[0008]

본 발명자들은, N-옥실 화합물 용액의 저온 안정성의 향상에 대해서 예의 검토를 거듭한 결과, 방향족환 상에 적어도 1개의 수산기를 갖는 방향족 화합물을 N-옥실 화합물의 용액에 존재시킴으로써, 저온 안정성이 매우 향상되는 것을 발견하고, 본 발명을 이루기에 이르렀다.

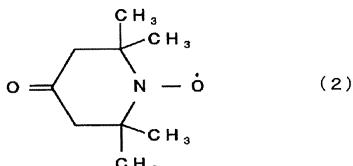
[0009]

즉, 본원 발명은, (A)하기 일반식 (1) 또는 화학 구조식 (2)로 표시되는 N-옥실 화합물 중 적어도 1종, (B)방향족환 상에 적어도 1개의 수산기를 갖는 방향족 화합물 및 (C)N-옥실 화합물의 용제를 함유하는 것을 특징으로 하는 비닐 화합물의 중합 방지제 조성물에 관한 것이며,



[0010]

(식 중, R₅는 수소 원자, 수산기, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 탄소수 1~3의 카르본산 또는 탄소수 1~3의 아미드를 나타낸다)



[0012]

그 일 태양에 있어서는, 상기의 A성분의 N-옥실 화합물이, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 및 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 중 적어도 1종이며, 다른 일 태양에 있어서는, 상기의 B성분의 방향족 화합물이, 페놀, 메톡시페놀, 하이드로퀴논, 카테콜 및 4-t-부틸카테콜 중 적어도 1종이며, 다른 일 태양에 있어서는, 상기의 C성분의 N-옥실 화합물의 용제가, 물, 알코올 화합물, 및 지방족 혹은 방향족 탄화수소 중 적어도 1종이며, 또 다른 일 태양은, 상기의 어느 하나의 조성물을, 비닐 화합물을 포함하는 유체에 직접, 혹은, 용매에 희석하여 첨가하는 것을 특징으로 하는 비닐 화합물의 중합 방지 방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014]

본 발명에 의해, N-옥실 화합물을 고농도로 포함하고, 저온에서도 정출될 우려가 없는 안정된 중합 방지제 조성물 및 이것을 이용하여 이루어지는 비닐 화합물의 중합 방지 방법을 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015]

본 발명에 있어서의 A성분의 N-옥실 화합물은, 상기 일반식 (1) 또는 화학 구조식 (2)로 표시되고, N-옥실래디컬에 인접하여 입체 장해성의 치환기를 갖는 입체 장해성 N-옥실 화합물이다. 식 중 R₅는 수소 원자, 수산기, 탄소수 1~3의 알킬기, 탄소수 1~3의 알콕시기, 탄소수 1~3의 카르본산기, 탄소수 1~3의 아미드기이다. 탄소수 1~3의 알킬기로서는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기가 있고, 탄소수 1~3의 알콕시기로서는 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기가 있고, 탄소수 1~3의 카르본산기로서는 포름산기, 아세트산기, 프로피온산기 있고, 탄소수 1~3의 아미드기로서는 포름산 아미드기, 아세트산 아미드기, 프로피온산 아미드기 등이 있다. 화학 구조식 (2)로 표시되는 화합물은 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실이다. 구체적인 N-옥실 화합물의 예는, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-에톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-카르복시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-카르바모일-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실 등을 들 수 있고, 바람직하게는 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실, 및 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실이다. 이들 N-옥실 화합물은, 대상이 되는 비닐 화합물의 종류나, 프로세스의 상황, 조건을 고려하여, 1종, 혹은 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0016]

본 발명에 있어서의 B성분의 방향족 화합물은, 방향족환 상에 직접 적어도 1개의 수산기를 갖는 화합물이면, 특별히 제한은 없고, 페놀, 메톡시페놀, 하이드로퀴논, 카테콜, 4-t-부틸카테콜, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시톨루엔, 3,5-디-t-부틸-4-히드록시아니솔, 3-t-부틸-4-히드록시아니솔, 비스페놀 A, 크레졸, 물식자산, 페놀프탈레이인, 구아야콜, 티몰, 타이로신, 살리실산, 살시실산 메틸, 나프톨 등을 들 수 있고, 바람직하게는, 페놀, 메톡시페놀, 하이드로퀴논, 카테콜, 4-t-부틸카테콜을 이용할 수 있다. 이들 방향족 화합물은 N-옥실 화합물의 비율이나, 대상이 되는 비닐 화합물의 종류나, 프로세스의 상황, 조건을 고려하여, 1종 혹은 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 그 중에서도, 메톡시페놀이나 하이드로퀴논,

4-t-부틸카테콜은, 이들 자체가 중합 금지 효과를 갖기 때문에, 본 발명에 매우 적합하게 사용할 수 있다.

[0017] 본 발명에 있어서의 C성분의 N-옥실 화합물의 용제로서는, 물, 알코올 화합물, 지방족 혹은 방향족 탄화수소 등을 선택할 수 있고, 그 1종, 혹은 이들 2종을 조합하여 이용해도 된다. 그 선택에 있어서는, 대상이 되는 비닐 화합물에 대한 영향을 고려하여 적절히 선택할 수 있고, 예를 들면, 스티렌 제조 프로세스 등에서는 특히 제품에의 혼입을 꺼려서, 물이나 알코올 화합물을 선택하지 않고 프로세스액 중에 포함되는 방향족 탄화수소인 에틸 벤젠을 선택하는 일이 있다.

[0018] 본 발명에 있어서의 C성분의 용제의 물로서는, 통상의 공업용수, 연화수, 이온 교환수 등을 이용할 수 있다. 알코올 화합물로서는, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노이소프로필에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르 등을 들 수 있다. 또, 지방족 혹은 방향족 탄화수소로서는, 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠, 그 외 방향족 화합물, 나프텐계 탄화수소 화합물, 광유, 파라핀계 탄화수소 화합물, 중합 억제를 대상으로 하는 비닐화합물 등을 들 수 있다.

[0019] 본 발명의 중합 방지제 조성물의 B성분의 방향족 화합물을 0.5중량% 이상 배합함으로써, 상기 조성물에 있어서의 C성분으로서 물을 선택한 경우는, 상기 A성분의 N-옥실 화합물을 40~80중량% 배합할 수 있고, C성분으로서 알코올 화합물을 선택한 경우는, N-옥실 화합물을 40~80중량% 배합할 수 있고, 또한, C성분으로서 방향족 탄화수소를 선택한 경우는, N-옥실 화합물을 10~30중량% 배합할 수 있다.

[0020] 본 발명의 중합 방지제 조성물에 있어서의 B성분의 방향족 화합물의 배합량이 0.5중량% 보다 낮으면 충분한 저온 안정화 효과를 얻지 못하고, 또, 50중량% 보다 많이 배합해도, 결정 석출 방지에는 그다지 기여하지 않고, 경제적으로 불리하다.

[0021] 바람직한 조성물의 배합의 일례를 들면, C성분으로서 물을 선택한 경우는, N-옥실 화합물을 60중량%, 방향족 화합물 20중량%, 및 물 20중량%, C성분으로서 알코올 화합물을 선택한 경우는, N-옥실 화합물을 60중량%, 방향족 화합물 20중량%, 및 알코올 화합물 20중량%, C성분으로서 방향족 탄화수소를 선택한 경우는, N-옥실 화합물을 30중량%, 방향족 화합물 중량 20%, 및 방향족 탄화수소 중량 50%이다.

[0022] N-옥실 화합물의 용액에 방향족 화합물을 존재시킴으로써 N-옥실 화합물의 결정화가 억제되는 이유에 대해서는 분명하지 않지만, 아마 N-옥실 화합물과 폐놀 화합물 등의 방향족 화합물이 착체 형상으로 복합체가 형성됨으로써, 이것이 N-옥실 화합물의 결정화를 억제하고 있는 것이라고 생각된다.

[0023] 본 발명의 중합 방지제 조성물의 제조는, 예를 들면 N-옥실 화합물을 용점 이상으로 가열하여 액상으로 한 후, 방향족 화합물을 혼합하여 교반하고, 마지막에 물 등의 N-옥실 화합물의 용제를 더함으로써 이루어진다. 용해하는 순서에 대해서 특별히 제한은 없고, 각각의 성분의 물성에 의해 혼합하는 순서나 혼합 온도를 변경하는 등의 고안에 대해서 어떠한 제한을 더하는 것은 아니다.

[0024] 본 발명에 있어서의 중합 방지제 조성물은, N-옥실 화합물의 결정화를 방지하여 안정되게 존재시키기 위해서 특정의 방향족 화합물을 공존시킨 것이지만, 필요에 따라, 그 외의 용제, 알코올류, 또한 필요하면 그 외 공지의 중합 방지제, 산화 방지제, 금속 불활성화제, 분산제 등을 더해도 된다.

[0025] 본 발명의 중합 방지제 조성물의 적용은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 석유화학 공정, 각종 비닐 화합물의 제조, 경제 공정, 수송, 저장에 있어서, 비닐 화합물의 중합에 의한 오염을 억제하고, 중합에 의한 비닐 화합물의 수율 저하를 억제하는 경우에는, 중합이 발생하는 설비, 예를 들면 열교환기, 리보일러, 배관, 저장 탱크 중, 및/또는 그 상류부에 첨가하는 것이 바람직하다. 이 때, 본 발명의 중합 방지제 조성물의 첨가량은, 비닐 화합물의 종류나 프로세스 조건에 따라 다르므로 일률적으로 결정할 수는 없지만, N-옥실 화합물로서, 상기 프로세스 유체에 대해서 0.1~1000ppm이 되도록 첨가하는 것이 일반적이다.

[0026] 본 발명의 중합 방지제 조성물의 첨가 방법은 일반적으로는 원액 혹은 용매로 희석하고, 약품 주입 펌프를 사용하여, 대상의 비닐 화합물의 종류나 프로세스 조건에 맞추어 연속 혹은 간헐 첨가를 선택할 수 있다. 희석용으로 이용되는 용매는 중합제 조성물에 이용한 용제나 그 용제와 친화성이 있는 용제이면 제한없이 사용할 수 있지만, 일반적으로는, 대상 프로세스의 프로세스액을 이용하여 희석하는 것이 행해진다.

[0027] 또, 적용할 수 있는 비닐 화합물의 종류에 제한은 없고, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌 등의 올레핀 화합물, 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 치환, 혹은 비치환의 공역 디올레핀 화합물, 스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐 화합물, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 2-(디메틸아미노)에틸메타크릴레이

트 등의 메타크릴산 에스테르 및 메타크릴산 화합물, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트 등의 아크릴산 에스테르 및 아크릴산 화합물, 아크릴로니트릴, 메타크릴니트릴 등의 시안화 비닐 화합물, 비닐 트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 2-(5-노르보르네닐)에틸(디메틸)메톡시 실란, 5-헥세닐메틸디메톡시실란, 3-아크릴로일옥시프로필메틸디에톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필메틸디메톡시실란, 3-메타크릴로일옥시프로필트리스(트리메틸실록시)실란, 4-에테닐페닐트리메톡시실란, 2-(4-에테닐페닐)에틸트리에톡시실란 등의 에틸렌성 불포화기 함유 실란 내지 실록산 화합물, 아세트산비닐 등의 비닐에스테르 화합물, 염화비닐, 염화비닐리텐, 불화비닐린, 테트라플루오르에틸렌, 헥사플루오르프로필렌 등의 할로겐화 올레핀 등을 예시할 수 있다.

[0028] 실시예

[0029] 실시예에 의해서, 본 발명을 더 상세하게 설명한다.

[0030] 1. 시험에 이용한 화합물

[0031] [N-옥실 화합물]

[0032] A-1 : 4-하이드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실

[0033] A-2 : 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실

[0034] A-3 : 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실

[0035] A-4 : 4-메톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-1-옥실

[0036] [방향족 화합물]

[0037] B-1 : 폐놀

[0038] B-2 : 하이드로퀴논

[0039] B-3 : 4-메톡시페놀

[0040] B-4 : 카테콜

[0041] B-5 : 4-t-부틸카테콜

[0042] [용제]

[0043] C-1 : 물(연화수)

[0044] C-2 : 에틸렌글리콜모노부틸에테르

[0045] C-3 : 에틸벤젠

[0046] [비교 화합물]

[0047] B-6 : 벤질알코올

[0048] B-7 : 시클로헥사놀

[0049] (이상, 물 이외는 모두 도쿄화성공업제 시약)

[0050] 2. 시험 방법

[0051] N-옥실 화합물, 방향족 화합물, 및 용제를 표 1~3에 나타낸 중량%로 혼합 조제한 조성물을 -5°C의 항온조에서 7일간 방치하고 결정의 석출의 유무를 육안으로 확인했다. 결과를 표 1~3에 나타냈다.

표 1

	No.	N-옥실 화합물(A)	방향족 화합물(B)	용제 (C)	결정 석출
실 시 예	1	A-1 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	없음
	2	A-1 : 60	B-2 : 20	C-1 : 20	없음
	3	A-1 : 60	B-3 : 20	C-1 : 20	없음
	4	A-1 : 60	B-4 : 20	C-1 : 20	없음
	5	A-1 : 60	B-5 : 20	C-1 : 20	없음
	6	A-2 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	없음
	7	A-3 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	없음
	8	A-4 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	없음
	9	A-1 : 40	B-1 : 20	C-1 : 40	없음
	10	A-1 : 40	B-1 : 0.5	C-1 : 59.5	없음
	11	A-1 : 50	B-1 : 20	C-1 : 30	없음
	12	A-1 : 70	B-1 : 20	C-1 : 10	없음
	13	A-1 : 80	B-1 : 10	C-1 : 10	없음
	14	A-1 : 80	B-1 : 5	C-1 : 15	없음
	15	A-1 : 80	B-1 : 1	C-1 : 19	없음
비 교 예	1	A-1 : 10	—	C-1 : 90	없음
	2	A-1 : 20	—	C-1 : 80	있음
	3	A-1 : 30	—	C-1 : 70	있음 (고화)
	4	A-1 : 60	B-6 : 20	C-1 : 20	있음 (고화)
	5	A-1 : 60	B-7 : 20	C-1 : 20	있음 (고화)

[0052]

용제로서 물을 이용한 경우, 비교예 1~3에 나타낸 대로, -5°C에서 결정 석출되지 않는 N-옥실 화합물의 상한 농도는 10%인데 반해, 본 발명에서는, N-옥실 화합물의 농도가 40~80%여도 액체 상태를 유지하고, 또한 N-옥실 화합물의 결정이 석출되지 않는 것이 확인되었다. 또, 방향족화상에 직접 수산기를 갖지 않는 벤질알코올이나 방향족이 아닌 알코올 화합물을 이용한 경우에는, 결정 석출의 억제 효과를 볼 수 없는 것이 비교예 4, 5로부터 분명하고, 본 발명을 달성하려면, 수산기를 방향족화상에 갖는 방향족 화합물의 존재가 필요하다는 것이 이해될 것이다.

표 2

	No.	N-옥실 화합물(A)	방향족 화합물(B)	용제 (C)	결정 석출
실 시 예	16	A-1 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	없음
	17	A-1 : 60	B-2 : 20	C-2 : 20	없음
	18	A-1 : 60	B-3 : 20	C-2 : 20	없음
	19	A-1 : 60	B-4 : 20	C-2 : 20	없음
	20	A-1 : 60	B-5 : 20	C-2 : 20	없음
	21	A-2 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	없음
	22	A-3 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	없음
	23	A-4 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	없음
	24	A-1 : 40	B-1 : 20	C-2 : 40	없음
	25	A-1 : 40	B-1 : 0.5	C-2 : 59.5	없음
	26	A-1 : 50	B-1 : 20	C-2 : 30	없음
	27	A-1 : 70	B-1 : 20	C-2 : 10	없음
	28	A-1 : 80	B-1 : 10	C-2 : 10	없음
	29	A-1 : 80	B-1 : 5	C-2 : 15	없음
	30	A-1 : 80	B-1 : 1	C-2 : 19	없음
비 교 예	6	A-1 : 10	—	C-2 : 90	없음
	7	A-1 : 20	—	C-2 : 80	없음
	8	A-1 : 30	—	C-2 : 70	있음
	9	A-1 : 60	B-6 : 20	C-2 : 20	있음 (고화)
	10	A-1 : 60	B-7 : 20	C-2 : 20	있음 (고화)

[0054]

용제로서 알코올 화합물을 이용한 경우, 비교예 6~8에 나타낸 대로, -5°C에서 결정 석출되지 않는 N-옥실 화합물의 상한 농도는 20%인데 반해, 본 발명에서는, N-옥실 화합물의 농도가 40~80%여도 액체 상태를 유지하고, 또한, N-옥실 화합물의 결정이 석출되지 않는 것이 확인되었다. 또, 방향족환 상에 직접 수산기를 갖지 않는 벤질 알코올이나 방향족이 아닌 알코올 화합물을 이용한 경우에는, 결정 석출의 억제 효과를 볼 수 없는 것이 비교예 9, 10으로부터 분명하고, 본 발명을 달성하려면, 수산기를 방향족환 상에 갖는 방향족 화합물의 존재가 필요하다는 것이 이해될 것이다.

표 3

	No.	N-옥실 화합물(A)	방향족 화합물(B)	용제 (C)	결정 석출
실 시 예	31	A-1 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	없음
	32	A-1 : 30	B-2 : 20	C-3 : 50	없음
	33	A-1 : 30	B-3 : 20	C-3 : 50	없음
	34	A-1 : 30	B-4 : 20	C-3 : 50	없음
	35	A-1 : 30	B-5 : 20	C-3 : 50	없음
	36	A-2 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	없음
	37	A-3 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	없음
	38	A-4 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	없음
	39	A-1 : 20	B-1 : 20	C-3 : 60	없음
	40	A-1 : 10	B-1 : 20	C-3 : 70	없음
	41	A-1 : 10	B-1 : 0.5	C-3 : 89.5	없음
	42	A-1 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	없음
	43	A-1 : 30	B-1 : 10	C-3 : 60	없음
	44	A-1 : 30	B-1 : 5	C-3 : 65	없음
	45	A-1 : 30	B-1 : 1	C-3 : 69	없음
비 교 예	11	A-1 : 3	—	C-3 : 97	없음
	12	A-1 : 5	—	C-3 : 95	없음
	13	A-1 : 10	—	C-3 : 90	있음
	14	A-1 : 20	—	C-3 : 80	있음
	15	A-1 : 30	B-6 : 20	C-3 : 50	있음
	16	A-1 : 30	B-7 : 20	C-3 : 50	있음

[0056]

용제로서 방향족 탄화수소인 에틸벤젠을 이용한 경우, 비교예 11~14에 나타낸 대로, -5°C에서 결정 석출되지 않는 N-옥실 화합물의 상한 농도는 5%인데 반해, 본 발명에서는, N-옥실 화합물의 농도가 10~30%여도 액체 상태를 유지하고, 또한 N-옥실 화합물의 결정이 석출되지 않는 것이 확인되었다. 또, 방향족환 상에 직접 수산기를 갖지 않는 벤질알코올이나 방향족이 아닌 알코올 화합물을 이용한 경우에는, 결정 석출의 억제 효과를 볼 수 없는 것이 비교예 15, 16으로부터 분명하고, 본 발명을 달성하려면, 수산기를 방향족환 상에 갖는 방향족 화합물의 존재가 필요하다는 것이 이해될 것이다.

[0057]

C성분으로서 방향족 탄화수소(에틸벤젠)를 선택한 경우, B성분의 수산기를 갖는 방향족 화합물을 배합하지 않으면, -5°C에서 결정 석출되지 않는 A성분의 N-옥실 화합물의 상한 농도는 5%이며, C성분이 물인 경우(10%)나 알코올 화합물의 경우(20%)에 비해 낮지만, 이러한 엄격한 조건에 있어서도 본 발명의 조성물에서는 N-옥실 화합물을 10% 이상 배합할 수 있는 것을 나타내고 있다.

[0058]

본 발명은, 이상과 같이 구성되어 있고, 또 본 발명은 그 기본 사상 또는 주요한 특징으로부터 일탈하지 않고, 다른 여러가지 형태로 실시할 수 있고, 상기 실시예는 모든 점에서 단순한 예시에 지나지 않고, 한정적으로 해석되는 것은 아니다. 또, 본 발명은, 특허청구범위에 의해서 특징지워지는 것이며, 명세서 본문에는, 전혀 구속되지 않는다. 또한, 특허청구범위의 균등 범위에 속하는 변형이나 변경은, 모두 본 발명의 기술 범위 내에 포함된다.