

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5675184号  
(P5675184)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.

F 1

C O 7 C 7/20 (2006. 01)

C O 7 C 7/20

C O 7 C 15/46 (2006. 01)

C O 7 C 15/46

C O 7 C 51/50 (2006. 01)

C O 7 C 51/50

C O 7 C 57/055 (2006. 01)

C O 7 C 57/055

C O 8 F 2/38 (2006. 01)

C O 8 F 2/38

請求項の数 1 (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-138926 (P2010-138926)  
 (22) 出願日 平成22年6月18日 (2010. 6. 18)  
 (65) 公開番号 特開2012-1501 (P2012-1501A)  
 (43) 公開日 平成24年1月5日 (2012. 1. 5)  
 審査請求日 平成25年4月12日 (2013. 4. 12)

前置審査

(73) 特許権者 000234166  
 伯東株式会社  
 東京都新宿区新宿 1 丁目 1 番 1 3 号  
 (74) 代理人 100085109  
 弁理士 田中 政浩  
 (72) 発明者 加藤 武揚  
 三重県四日市市別名六丁目 6 番 9 号  
 伯東株式会社四日市  
 研究所内  
 (72) 発明者 鈴木 新  
 東京都新宿区新宿一丁目 1 番 1 3 号  
 伯東株式会社内

審査官 松澤 優子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビニル化合物の重合防止剤組成物ならびにこれを用いたビニル化合物の重合防止方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 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、2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - オキソ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルおよび 4 - メトキシ - 2 , 2 , 6 , 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルのうち少なくとも 1 種の N - オキシル化合物、(B) フェノール、メトキシフェノール、ヒドロキノン、カテコールおよび 4 - t - ブチルカテコールのうち少なくとも 1 種および (C) N - オキシル化合物の溶剤としての水及び / 又はアルコール化合物を含有し、上記 N - オキシル化合物の含有量が組成物全体の 40 ~ 80 重量 % であることを特徴とする、10 以下の溶液で、貯蔵されあるいはビニル化合物に添加されるビニル化合物の重合防止剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、N - オキシル化合物を有効成分として含有するビニル化合物の改善された重合防止剤組成物に関し、低温であっても、N - オキシル化合物の結晶が析出することのない安定なビニル化合物の重合防止剤組成物およびこれを使用したビニル化合物の重合防止方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ビニル化合物を製造、精製あるいは輸送、貯蔵するプロセスにおいては、プロセス内で該ビニル化合物が熱、微量の酸素、あるいは過氧化物、さらに金属イオンなどが作用してラジカル重合を促進し、装置内に重合物が付着するなど、プロセス内で熱の移動が阻害され、あるいはプロセス流体の流れが悪くなるなど運転上支障を来し、緊急に運転を停止せざるを得なくなるなど、操業上大きな問題となる。また、重合によりビニル化合物の収率が低下する等の問題がある。

#### 【0003】

そのため、その貯蔵、または移送、或いは製造時における重合を防止する手段として種々の重合防止剤が提案されている。中でも、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルによって代表されるN - オキシル化合物は、その優れた重合防止効果が様々な文献に開示されている。例えば、特許文献1には、アクリル酸の安定化剤として第3級ブチルニトロオキシドまたは4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルなどのN - オキシル化合物を単独で用いることによって、ハイドロキノン、フェノチアジン、塩化第二銅などの従来公知のものよりも優れた重合防止効果が得られることが記載されている。特許文献2には、有機溶媒中で酸素含有ガスを用いてメタクロレインからメタクリル酸を製造する際の重合抑制剤として、4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルまたは2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルを用いることが記載されている。特許文献3には、3 - オキソ - 2, 2, 5, 5 - テトラメチルピロリジノオキシル、4 - アセトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジノオキシルなどを用いる方法が記載されている。

#### 【0004】

一方、これらのN - オキシル化合物は、殆どが室温で固体であるため、対象とするビニル化合物に添加する方法としては、該ビニル化合物や溶剤に溶解して適当な濃度の液体状態とし、一旦、タンク等に貯蔵し、定量ポンプ等により間欠あるいは連続的に添加する方法が一般的である。しかしながら、N - オキシル化合物は、ビニル化合物やその他の溶剤に溶解して溶液とした場合、安定性の面からは必ずしも充分ではなく、長期間保存するとラジカルが消失してしまい、重合防止効果が低下するという欠点があった。これらの欠点を解消するため、特許文献4には、N - オキシル化合物に特定のアルコール類（例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等）を加えて安定な組成物を提供する方法が開示されている。また、特許文献5には、水溶性のN - オキシル化合物を水に溶解して添加する方法が記載されている。これらの場合、輸送費の観点から、組成物や水溶液中のN - オキシル化合物の濃度は、高い方が有利である。

しかしながら、N - オキシル化合物は融点が高く結晶化しやすいので、10℃以下の低温状態では、組成物中でN - オキシル化合物が結晶析出する場合がある。このように結晶が析出すると、ポンプの詰まりを生じ、注入不具合を起こすといった問題がある。また、プロセスへの送液ラインが低温に曝されることにより、送液ライン内で結晶化してラインが閉塞したり、N - オキシル化合物の組成物や溶液を貯蔵しておくタンク中で結晶が析出し、組成物中の溶液部分のN - オキシル化合物量が減少するという問題がある。これらトラブルによりN - オキシル化合物が対象とするプロセスへ適正に添加されないと、前述のように、ラジカル重合を完全に停止することができず、操業上大きな問題となる。これらの結晶化を防止するためには、組成物やその溶液中のN - オキシル化合物濃度を極めて低く維持するか、あるいは、該タンクやラインならびにポンプを電気あるいは、水蒸気により加温し、結晶化を防ぐなどの対策が必要であった。しかし、このような対策では、有効濃度のN - オキシル化合物をプロセスに添加するために併せて多量の不要な溶剤を添加する、また適切な加温状態を維持するために煩雑な管理が欠かせないなどの問題点があった。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 5 】

【特許文献 1】特公昭 4 5 - 1 0 5 4 号公報

【特許文献 2】特公昭 5 4 - 3 8 5 3 号公報

【特許文献 3】特公昭 5 8 - 4 6 4 9 6 号公報

【特許文献 4】特開平 1 1 - 1 7 1 9 0 6 号公報

【特許文献 5】特開 2 0 0 0 - 1 0 3 7 6 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

本発明はかかる N - オキシ化合物溶液の低温下での結晶の析出を未然に防ぐためになされたもので、低温で保存しても結晶が析出する虞のない安定なビニル化合物の重合防止剤組成物並びにこれを用いてなるビニル化合物の重合防止方法を提供することを課題とする。

10

【課題を解決するための手段】

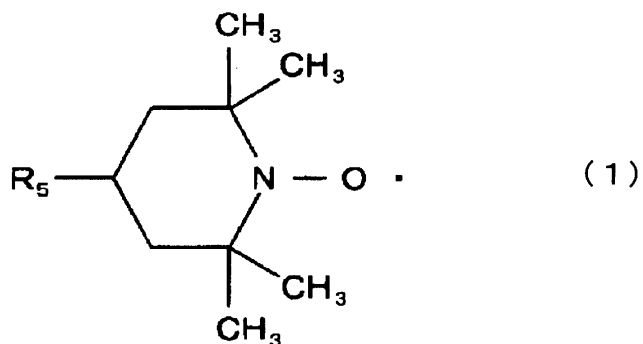
【 0 0 0 7 】

本発明者らは、N - オキシ化合物溶液の低温安定性の向上について鋭意検討を重ねた結果、芳香族環上に少なくとも 1 個の水酸基を有する芳香族化合物を N - オキシ化合物の溶液に存在させることで、低温安定性が極めて向上することを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 0 8 】

20

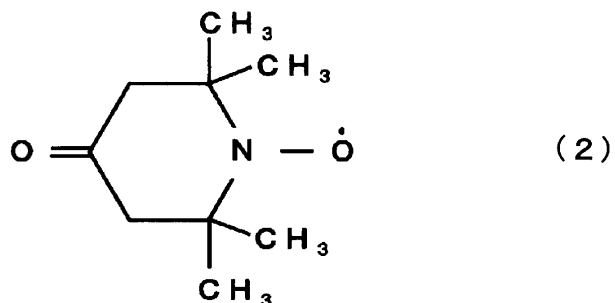
即ち、本願発明は、(A)下記一般式(1)または化学構造式(2)で表される N - オキシ化合物のうちの少なくとも 1 種、(B)芳香族環上に少なくとも 1 個の水酸基を有する芳香族化合物および(C)N - オキシ化合物の溶剤を含有することを特徴とするビニル化合物の重合防止剤組成物に係るものであり、



30

(式中、R<sub>5</sub>は水素原子、水酸基、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基、炭素数 1 ~ 3 のアルコキシ基、炭素数 1 ~ 3 のカルボン酸または炭素数 1 ~ 3 のアミドを示す)

40



50

その一の態様においては、前記のA成分のN - オキシル化合物が、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、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルおよび4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルのうちの少なくとも1種であり、別の一の態様においては、前記のB成分の芳香族化合物が、フェノール、メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコールおよび4 - t - ブチルカテコールのうちの少なくとも1種であり、別の一の態様においては、前記のC成分のN - オキシル化合物の溶剤が、水、アルコール化合物、および脂肪族あるいは芳香族炭化水素のうちの少なくとも1種であり、さらに別の一の態様は、上記のいずれかの組成物を、ビニル化合物を含む流体に直接、あるいは、溶媒に希釈して添加することの特徴とするビニル化合物の重合防止方法に係るものである。

10

#### 【発明の効果】

#### 【0009】

本発明により、N - オキシル化合物を高濃度で含み、低温であっても晶出する虞れのない安定な重合防止剤組成物並びにこれを用いてなるビニル化合物の重合防止方法を提供することができる。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0010】

本発明におけるA成分のN - オキシル化合物は、前記一般式(1)または化学構造式(2)で表され、N - オキシラジカルに隣接して立体障害性の置換基を有する立体障害性N - オキシル化合物である。式中R<sub>5</sub>は水素原子、水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数1～3のカルボン酸基、炭素数1～3のアミド基である。炭素数1～3のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基があり、炭素数1～3のアルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基があり、炭素数1～3のカルボン酸基としては蟻酸基、酢酸基、プロピオン酸基があり、炭素数1～3のアミド基としては蟻酸アミド基、酢酸アミド基、プロピオン酸アミド基等がある。化学構造式(2)で表される化合物は4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルである。具体的なN - オキシル化合物の例は、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、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - エトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - カルボキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - カルバモイル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル等があげられ、好ましくは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、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシル、および4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシルである。これらのN - オキシル化合物は、対象となるビニル化合物の種類や、プロセスの状況、条件を考慮し、1種、あるいは2種以上を組み合わせて用いることができる。

20

30

40

#### 【0011】

本発明におけるB成分の芳香族化合物は、芳香族環上に直接少なくとも1つの水酸基を有する化合物であれば、特に制限はなく、フェノール、メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコール、4 - t - ブチルカテコール、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシトルエン、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、3 - t - ブチル - 4 - ヒドロキシアニソール、ビスフェノールA、クレゾール、没食子酸、フェノールフタレイン、グアイアコール、チモール、チロシン、サリチル酸、サリチル酸メチル、ナフトール等が挙げられ、好ましくは、フェノール、メトキシフェノール、ハイドロキノン、カテコール、4 - t - ブチルカテコールを用いることが出来る。これらの芳香族化合物はN - オキシル化合物の割合や、対象となるビニル化合物の種類や、プロセスの状況、条件を考

50

慮し、1種あるいは、2種以上を組み合わせる用いることができる。中でも、メトキシフェノールやヒドロキノン、4 - t - ブチルカテコールは、これら自体が重合禁止効果を有するため、本発明に好適に使用することができる。

【0012】

本発明におけるC成分のN - オキシル化合物の溶剤としては、水、アルコール化合物、脂肪族あるいは芳香族炭化水素などが選択でき、その1種、あるいはこれら2種を組み合わせる用いても良い。その選択にあたっては、対象となるビニル化合物に対する影響を考慮して適宜、選択することができ、例えば、スチレン製造プロセスなどでは特に製品への混入を嫌って、水やアルコール化合物を選択せずにプロセス液中に含まれる芳香族炭化水素であるエチルベンゼンを選択することがある。

10

【0013】

本発明におけるC成分の溶剤の水としては、通常の工業用水、軟化水、イオン交換水などを用いることができる。アルコール化合物としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。また、脂肪族あるいは芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、その他芳香族化合物、ナフテン系炭化水素化合物、鉱油、パラフィン系炭化水素化合物、重合抑制を対象とするビニル化合物などが挙げられる。

【0014】

本発明の重合防止剤組成物のB成分の芳香族化合物を0.5重量%以上配合することによって、該組成物におけるC成分として水を選択した場合は、該A成分のN - オキシル化合物を40 ~ 80重量%配合することができ、C成分としてアルコール化合物を選択した場合は、N - オキシル化合物を40 ~ 80重量%配合することができ、さらに、C成分として芳香族炭化水素を選択した場合は、N - オキシル化合物を10 ~ 30重量%配合することができる。

20

本発明の重合防止剤組成物におけるB成分の芳香族化合物の配合量が0.5重量%より低いと充分な低温安定化効果が得られず、また、50重量%より多く配合しても、結晶析出防止にはさほど寄与せず、経済的に不利である。

【0015】

好ましい組成物の配合の一例を挙げると、C成分として水を選択した場合は、N - オキシル化合物を60重量%、芳香族化合物20重量%、及び水20重量%、C成分としてアルコール化合物を選択した場合は、N - オキシル化合物を60重量%、芳香族化合物20重量%、及びアルコール化合物20重量%、C成分として芳香族炭化水素を選択した場合は、N - オキシル化合物を30重量%、芳香族化合物重量20%、及び芳香族炭化水素重量50%である。

30

【0016】

N - オキシル化合物の溶液に芳香族化合物を存在させることによりN - オキシル化合物の結晶化が抑制される理由については明らかではないが、恐らくN - オキシル化合物とフェノール化合物等の芳香族化合物が錯体状の複合体が形成されることにより、これがN - オキシル化合物の結晶化を抑制しているものと考えられる。

40

【0017】

本発明の重合防止剤組成物の製造は、例えばN - オキシル化合物を融点以上に加熱して液状とした後、芳香族化合物を混合して攪拌し、最後に水などのN - オキシル化合物の溶剤を加えることにより達せられる。溶解する順について特に制限はなく、各々の成分の物性により混合する順や混合温度を変更するなどの工夫についてなんら制限を加えるものではない。

【0018】

本発明における重合防止剤組成物は、N - オキシル化合物の結晶化を防止して安定に存在せしめるために特定の芳香族化合物を共存させたものであるが、必要により、その他の溶剤、アルコール類、さらに必要であればその他公知の重合防止剤、酸化防止剤、金属不

50

活性化剤、分散剤等を加えても良い。

【0019】

本発明の重合防止剤組成物の適用は、特に限定されるものではないが、例えば、石油化学工程、各種ビニル化合物の製造、精製工程、輸送、貯蔵に際し、ビニル化合物の重合による汚れを抑制し、重合によるビニル化合物の収率低下を抑制する場合には、重合が発生する設備、例えば熱交換器、リボイラー、配管、貯蔵タンクの中、及び/又はその上流部に添加することが好ましい。この際、本発明の重合防止剤組成物の添加量は、ビニル化合物の種類やプロセス条件により異なるので一律に決めることは出来ないが、N - オキシ化合物として、該プロセス流体に対して0.1 ~ 1000 ppmとなるように添加するのが一般的である。

10

【0020】

本発明の重合防止剤組成物の添加方法は一般的には原液あるいは溶媒で希釈し、薬品注入ポンプを使用して、対象のビニル化合物の種類やプロセス条件に合わせて連続あるいは間欠添加を選択することができる。希釈用に用いられる溶媒は重合剤組成物に用いた溶剤やその溶剤と親和性のある溶剤であれば制限なく使用できるが、一般的には、対象プロセスのプロセス液を用いて希釈することが行われる。

【0021】

また、適用しうるビニル化合物の種類に制限はなく、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン等のオレフィン化合物、ブタジエン、イソプレン、クロロプレン等の置換、あるいは非置換の共役ジオレフィン化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジビニルベンゼンなどの芳香族ビニル化合物、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレートなどのメタクリル酸エステルおよびメタクリル酸化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレートなどのアクリル酸エステルおよびアクリル酸化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、2-(5-ノルボルネニル)エチル(ジメチル)メトキシシラン、5-ヘキセニルメチルジメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリメチルシロキシ)シラン、4-エテニルフェニルトリメトキシシラン、2-(4-エテニルフェニル)エチルトリエトキシシランなどのエチレン性不飽和基含有シランないしシロキサン化合物、酢酸ビニルなどのビニルエステル化合物、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリン、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレンなどのハロゲン化オレフィン等を例示することができる。

20

30

【実施例】

【0022】

実施例によって、本発明をさらに詳細に説明する。

【0023】

1. 試験に用いた化合物

40

[N - オキシ化合物]

A - 1 : 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

A - 2 : 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ

A - 3 : 4 - オキソ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ

A - 4 : 4 - メトキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジン - 1 - オキシ

【0024】

[芳香族化合物]

B - 1 : フェノール

B - 2 : ハイドロキノン

B - 3 : 4 - メトキシフェノール

50

B - 4 : カテコール

B - 5 : 4 - t - プチルカテコール

【 0 0 2 5 】

[溶剤]

C - 1 : 水(軟化水)

C - 2 : エチレングリコールモノプチルエーテル

C - 3 : エチルベンゼン

【 0 0 2 6 】

[比較化合物]

B - 6 : ベンジルアルコールB - 7 : シクロヘキサノール

(以上、水以外はすべて東京化成工業製試薬)

【 0 0 2 7 】

## 2. 試験方法

N - オキシル化合物、芳香族化合物、及び溶剤を表 1 ~ 3 に示した重量 % で混合調製した組成物を - 5 の恒温槽で 7 日間放置し結晶の析出の有無を目視で確認した。結果を表 1 ~ 3 に示した。

【 0 0 2 8 】

【表 1】

	No.	N - オキシル 化合物 (A)	芳香族 化合物 (B)	溶剤 (C)	結晶析出
実施例	1	A-1 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	なし
	2	A-1 : 60	B-2 : 20	C-1 : 20	なし
	3	A-1 : 60	B-3 : 20	C-1 : 20	なし
	4	A-1 : 60	B-4 : 20	C-1 : 20	なし
	5	A-1 : 60	B-5 : 20	C-1 : 20	なし
	6	A-2 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	なし
	7	A-3 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	なし
	8	A-4 : 60	B-1 : 20	C-1 : 20	なし
	9	A-1 : 40	B-1 : 20	C-1 : 40	なし
	10	A-1 : 40	B-1 : 0.5	C-1 : 59.5	なし
	11	A-1 : 50	B-1 : 20	C-1 : 30	なし
	12	A-1 : 70	B-1 : 20	C-1 : 10	なし
	13	A-1 : 80	B-1 : 10	C-1 : 10	なし
	14	A-1 : 80	B-1 : 5	C-1 : 15	なし
	15	A-1 : 80	B-1 : 1	C-1 : 19	なし
比較例	1	A-1 : 10	—	C-1 : 90	なし
	2	A-1 : 20	—	C-1 : 80	有り
	3	A-1 : 30	—	C-1 : 70	有り(固化)
	4	A-1 : 60	B- <u>6</u> : 20	C-1 : 20	有り(固化)
	5	A-1 : 60	B- <u>7</u> : 20	C-1 : 20	有り(固化)

【 0 0 2 9 】

溶剤として水を用いた場合、比較例 1 ~ 3 に示すとおり、 - 5 で結晶析出しない N -

オキシル化合物の上限濃度は 10 % であるのに対し、本発明では、N - オキシル化合物の濃度が 40 ~ 80 % であっても液体状態を保持し、かつ N - オキシル化合物の結晶が析出しないことが確認された。また、芳香族環上に直接水酸基を有しないベンジルアルコールや芳香族ではないアルコール化合物を用いた場合には、結晶析出の抑制効果が見られないことが比較例 4、5 から明らかであり、本発明を達成するには、水酸基を芳香族環上に有する芳香族化合物の存在が必要であることが理解されよう。

【0030】

【表 2】

	No.	N - オキシル 化合物 (A)	芳香族 化合物 (B)	溶剤 (C)	結晶析出
実施例	16	A-1 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	なし
	17	A-1 : 60	B-2 : 20	C-2 : 20	なし
	18	A-1 : 60	B-3 : 20	C-2 : 20	なし
	19	A-1 : 60	B-4 : 20	C-2 : 20	なし
	20	A-1 : 60	B-5 : 20	C-2 : 20	なし
	21	A-2 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	なし
	22	A-3 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	なし
	23	A-4 : 60	B-1 : 20	C-2 : 20	なし
	24	A-1 : 40	B-1 : 20	C-2 : 40	なし
	25	A-1 : 40	B-1 : 0.5	C-2 : 59.5	なし
	26	A-1 : 50	B-1 : 20	C-2 : 30	なし
	27	A-1 : 70	B-1 : 20	C-2 : 10	なし
	28	A-1 : 80	B-1 : 10	C-2 : 10	なし
	29	A-1 : 80	B-1 : 5	C-2 : 15	なし
	30	A-1 : 80	B-1 : 1	C-2 : 19	なし
比較例	6	A-1 : 10	—	C-2 : 90	なし
	7	A-1 : 20	—	C-2 : 80	なし
	8	A-1 : 30	—	C-2 : 70	有り
	9	A-1 : 60	B- <u>6</u> : 20	C-2 : 20	有り(固化)
	10	A-1 : 60	B- <u>7</u> : 20	C-2 : 20	有り(固化)

【0031】

溶剤としてアルコール化合物を用いた場合、比較例 6 ~ 8 に示すとおり、- 5 で結晶析出しない N - オキシル化合物の上限濃度は 20 % であるのに対し、本発明では、N - オキシル化合物の濃度が 40 ~ 80 % であっても液体状態を保持し、かつ N - オキシル化合物の結晶が析出しないことが確認された。また、芳香族環上に直接水酸基を有しないベンジルアルコールや芳香族ではないアルコール化合物を用いた場合には、結晶析出の抑制効果が見られないことが比較例 9、10 から明らかであり、本発明を達成するには、水酸基を芳香族環上に有する芳香族化合物の存在が必要であることが理解されよう。

【0032】



【表 3】

	No.	N-オキシル 化合物 (A)	芳香族 化合物 (B)	溶剤 (C)	結晶析出
参 考 例	31	A-1 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	なし
	32	A-1 : 30	B-2 : 20	C-3 : 50	なし
	33	A-1 : 30	B-3 : 20	C-3 : 50	なし
	34	A-1 : 30	B-4 : 20	C-3 : 50	なし
	35	A-1 : 30	B-5 : 20	C-3 : 50	なし
	36	A-2 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	なし
	37	A-3 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	なし
	38	A-4 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	なし
	39	A-1 : 20	B-1 : 20	C-3 : 60	なし
	40	A-1 : 10	B-1 : 20	C-3 : 70	なし
	41	A-1 : 10	B-1 : 0.5	C-3 : 89.5	なし
	42	A-1 : 30	B-1 : 20	C-3 : 50	なし
	43	A-1 : 30	B-1 : 10	C-3 : 60	なし
	44	A-1 : 30	B-1 : 5	C-3 : 65	なし
	45	A-1 : 30	B-1 : 1	C-3 : 69	なし
比 較 例	11	A-1 : 3	—	C-3 : 97	なし
	12	A-1 : 5	—	C-3 : 95	なし
	13	A-1 : 10	—	C-3 : 90	有り
	14	A-1 : 20	—	C-3 : 80	有り
	15	A-1 : 30	B-6 : 20	C-3 : 50	有り
	16	A-1 : 30	B-7 : 20	C-3 : 50	有り

## 【0033】

溶剤として芳香族炭化水素であるエチルベンゼンを用いた場合、比較例 11 ~ 14 に示すとおり、- 5 で結晶析出しない N - オキシル化合物の上限濃度は 5 % であるのに対し、本発明では、N - オキシル化合物の濃度が 10 ~ 30 % であっても液体状態を保持し、かつ N - オキシル化合物の結晶が析出しないことが確認された。また、芳香族環上に直接水酸基を有しないベンジルアルコールや芳香族ではないアルコール化合物を用いた場合には、結晶析出の抑制効果が見られないことが比較例 15、16 から明らかであり、本発明を達成するには、水酸基を芳香族環上に有する芳香族化合物の存在が必要であることが理解されよう。

C 成分として芳香族炭化水素（エチルベンゼン）を選択した場合、B 成分の水酸基を有する芳香族化合物を配合しないと、- 5 で結晶析出しない A 成分の N - オキシル化合物の上限濃度は 5 % であり、C 成分が水の場合（10 %）やアルコール化合物の場合（20 %）に比べて低い。このような厳しい条件においても本発明の組成物では N - オキシル化合物を 10 % 以上配合できることを示している。

## 【0034】

本発明は、以上のように構成されており、また本発明はその基本思想または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができ、上記実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。また、本発明は、特許請求の範囲によって特徴付けられるものであって、明細書本文には、なんら拘束されない。さらに、特許請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、全て本発明の技術範囲内に包含される。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 D 211/94 (2006.01) C 0 7 D 211/94

(56)参考文献 特開平 0 6 - 3 4 5 6 8 1 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 0 6 / 0 1 2 2 3 4 1 ( U S , A 1 )  
特表 2 0 0 3 - 5 1 5 6 5 6 ( J P , A )  
国際公開第 2 0 0 7 / 0 4 5 8 8 6 ( W O , A 1 )  
国際公開第 0 0 / 0 3 6 0 5 2 ( W O , A 1 )  
特表 2 0 0 2 - 5 2 4 4 3 0 ( J P , A )  
特開平 0 9 - 1 2 4 7 1 3 ( J P , A )  
特開平 0 8 - 0 5 9 5 2 4 ( J P , A )  
特開 2 0 0 7 - 1 3 7 7 8 2 ( J P , A )  
特開 2 0 0 2 - 0 2 0 3 2 7 ( J P , A )  
特開平 0 1 - 1 6 5 5 3 4 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 7 C  
C 0 7 D 2 1 1 / 9 4  
C 0 8 F 2 / 3 8