

發明專利說明書 200523341

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 93126749

※ 申請日期： 93-9-3

※IPC 分類：

C09K15/00

一、發明名稱：(中文/英文)

做為可聚合化合物之安定劑的自由基捕捉劑

FREE RADICAL SCAVENGERS AS STABILIZERS OF
POLYMERIZABLE COMPOUNDS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

德商巴地斯顏料化工廠

BASF AKTIENGESELLSCHAFT

代表人：(中文/英文)

貝蕾爾

BIELLER

寇斯特

KOESTER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國來恩河勞域沙芬市卡羅玻斯克街

CARL-BOSCH-STRASSE, 67056 LUDWIGSHAFEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國 GERMANY

三、發明人：(共 5 人)

姓 名：(中文/英文)

1.法蘭克 侯菲爾

HOEFER, FRANK

2.希爾克 哈壬札

HAREMZA, SYLKE

3.傑哈德 瓦根布拉斯特

WAGENBLAST, GERHARD

4.沃克 史奇利法柯

SCHLIEPHAKE, VOLKER

5.奧里奇 傑格

JAEGER, ULRICH

國 籍：(中文/英文)

1.-5.均德國 GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家(地區)申請專利：

【格式請依：受理國家(地區)、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 歐洲專利機構；2003年09月26日；03021803.6

2. 德國；2003 年 10 月 01 日；10346135.3

3.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明描述了用以安定可聚合化合物不發生聚合之自由基捕捉劑的用途。

【先前技術】

吾人已知，藉由(例如)熱或光或過氧化物之作用可易於引起可聚合化合物聚合。然而，因為在生產、處理、儲存及/或運輸期間為安全及經濟原因須減弱或減少聚合，所以存在對一新穎、有效之聚合抑制劑之恆定需要。

特定問題為在處理(例如藉由蒸餾或精餾)及隨後之儲存及運輸期間之化學及/或物理處理。

已知大量用於可聚合化合物之安定劑尤其以丙烯酸及甲基丙烯酸(下文稱為(甲基)丙烯酸)及其酯(下文稱為(甲基)丙烯酸酯)而著稱。

GB-A1 601 979描述了在作為螯合劑之EDTA的存在下藉由亞硝基苯酚酯進行之(甲基)丙烯酸酯之水溶液之安定化。

US 4,929,660揭示了一種黏著劑組合物，其包含一自由基丙烯酸單體及一聚合抑制劑、一金屬螯合劑及一自由基捕捉劑。該自由基捕捉劑為N,N-二烷基-或N,N-二芳烷基羥基胺。

不飽和四級銨鹽於金屬捕捉劑之存在下之安定描述於US 5,912,383。此等金屬捕捉劑可為二伸乙三胺五乙酸及N-(羥乙基)乙二胺三乙酸及相關聯之鈉鹽。

DE-A 199 20 796描述了一種用以藉由將茨烯與(甲基)丙

烯酸反應而進行之(甲基)丙烯酸異冰片酯之製備的方法，該方法同樣於螯合形成劑之存在下進行。在該公開案中揭示了作為螯合形成劑之次氮基三乙酸、乙二胺四乙酸、N-(2-羥乙基)乙二胺三乙酸、1,2-環己基二次氮基四乙酸、二伸乙三胺五乙酸、3,6-二氧八亞甲基二次氮基四乙酸及此等酸之鹼金屬鹽。

WO 02/26685描述了於氧之存在下在與安定劑一起蒸餾期間藉由金屬捕捉劑進行之丙烯酸單體之安定化，該金屬捕捉劑選自乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)及其之鈉鹽(Na_5DTPA)及反-1,2-環己二胺五乙酸。該等金屬捕捉劑使用於錯合(complex)自由鐵。

JP 05-295011 與 JP 05-320205 同樣描述了於 EDTA、DTPA、CYDTA 及其之鹼金屬鹽之存在下的丙烯酸之安定化。

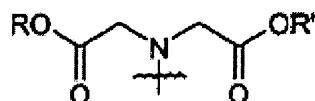
【發明內容】

本發明之一目的為提供一種用於在處理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合之替代方法。

【實施方式】

吾人已發現，該目的藉由用於在處理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合之方法而達成，其中使用包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，限制條件為該自由基捕捉劑非選自乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、反-1,2-環己二胺四乙酸(CYDTA)及其鹼金屬及鹼土金屬鹽。

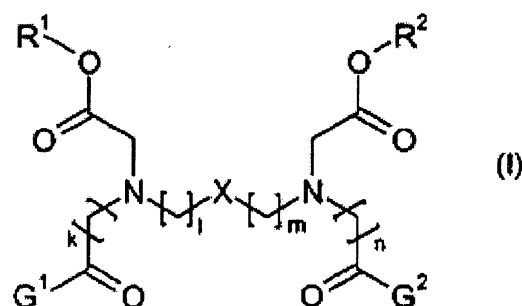
在一較佳實施例中，使用包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，限制條件為該自由基捕捉劑不具有 ≥ 2 個下列結構單元：



其中R及R'(彼此獨立)可為氫或金屬。例如，此等金屬可為鹼金屬，諸如鈉或鉀。

於一特定較佳之實施例中，使用包含至少兩個甘胺酸單元及至少一個醯胺及/或酯單元之至少一種自由基捕捉劑。該自由基捕捉劑較佳具有兩個醯胺單元。

尤其較佳使用之自由基捕捉劑為式(I)之自由基捕捉劑：



具體言之：

G^1 可為 NR^3R^4 或 OR^7 ，且 G^2 可為 NR^5R^6 或 OR^8 。

X可為 C_1 - C_{20} -烷基、 NCH_2COOR^9 、 NR^{10} 、O、S、 PR^{11} 、Se、 $SiOR^{12}R^{13}$ 或芳基，其中該等取代基可於任何所需之位置經一或更多個雜原子及/或鹵素原子取代，但不大於五次，較佳不大於四次，尤其較佳不大於三次。X較佳為 C_1 - C_{20} -烷基或 $NCHCOOR^9$ ，X尤其較佳為 C_1 - C_{10} -烷基或

NCHCOOR^9 。

k、l、m與n (彼此獨立)為自0至20。l及m較佳在0至10之範圍內，尤其較佳為自0至5，極尤其較佳為自0至3且尤其較佳為自0至2。k及n較佳具有相同值，例如，在0至10之範圍內，較佳為自0至5特定，尤其較佳為自1至3；特定言之，k及n值為1。

具體言之，基團 R^1 至 R^8 可具有下列含義：

R^1 至 R^6 (彼此獨立)可為氫、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_2 - C_{20} -炔基羰基、 C_3 - C_{15} -環烷基、 C_5 - C_{15} -環烷基羰基、芳基、芳基羰基或雜環；

R^7 及 R^8 (彼此獨立)可為 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_2 - C_{20} -炔基羰基、 C_3 - C_{15} -環烷基、 C_5 - C_{15} -環烷基羰基、芳基、芳基羰基或雜環；

其中

a)在該等脂族取代基之狀況下，基團 R^3 及 R^4 或 R^5 及 R^6 亦可彼此相連接且從而可共同形成一個三員至八員、較佳五員至七員、且尤其較佳五員至六員之環；

b)該等脂族取代基可為直鏈或支鏈；

c)該等取代基可於任何所需之位置藉由一或更多個雜原子而中斷，該等雜原子之數量不大於10，較佳為不大於8，尤其較佳為不大於5，且尤其為不大於3，及/或

d)該等取代基可於任何所需之位置經烷基、烷氧基、烷

氧基羰基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基、羥基羰基、胺基羰基、雜環、雜原子或鹵素原子取代，但不大於五次，較佳不大於四次，且尤其較佳不大於三次，此等可同樣經該等基團取代不大於兩次，較佳不大於一次。

R^9 至 R^{13} (若適合則彼此獨立) 為氫或 C_1 - C_{20} -烷基。

具體言之，用以陳述各種基團 R 之通用術語具有下列含義：

C_1 - C_{20} -烷基：多達20個碳原子之直鏈或支鏈烴基，較佳為 C_1 - C_{10} -烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、正-丁基、第二丁基、第三-丁基、1,1-二甲基乙基、戊基、2-甲基丁基、1,1-二甲基丙基、1,2-二甲基丙基、2,2-二甲基丙基、1-乙基丙基、己基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、1,1-二甲基丁基、1,2-二甲基丁基、1,3-二甲基丁基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、3,3-二甲基丁基、2-乙基丁基、1,1,2-三甲基丙基、1,2,2-三甲基丙基、1-乙基-1-甲基丙基、1-乙基-2-甲基丙基、庚基、辛基、2-乙基己基、2,4,4-三甲基戊基、1,1,3,3-四甲基丁基、壬基及癸基及其之異構體。

C_1 - C_{20} -烷基羰基：1至20個碳原子(如上所述)之直鏈或支鏈烷基，其經由一羰基(-CO-)連接，較佳為 C_1 - C_{10} -烷基羰基，例如甲醯基、乙醯基、正-丙醯基或異丙醯基、正-丁醯基、異丁醯基、第二-丁醯基或第三-丁醯基、正-戊醯基、異戊醯基、第二-戊醯基或第三-戊醯基、正-壬醯基或異壬醯基或正-癸醯基。

C_2 - C_{20} -烯基：具有2至20個碳原子及一位於任何所需之位

置之雙鍵的不飽和、直鏈或支鏈烴基，較佳為C₂-C₁₀-烯基，諸如乙烯基、1-丙烯基、2-丙烯基、1-甲基乙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、3-丁烯基、1-甲基-1-丙烯基、2-甲基-1-丙烯基、1-甲基-2-丙烯基、2-甲基-2-丙烯基、1-戊烯基、2-戊烯基、3-戊烯基、4-戊烯基、1-甲基-1-丁烯基、2-甲基-1-丁烯基、3-甲基-1-丁烯基、1-甲基-2-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-2-丁烯基、1-甲基-3-丁烯基、2-甲基-2-丁烯基、3-甲基-3-丁烯基、1,1-二甲基-2-丙烯基、1,2-二甲基-1-丙烯基、1,2-二甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-丙烯基、1-乙基-2-丙烯基、1-己烯基、2-己烯基、3-己烯基、4-己烯基、5-己烯基、1-甲基-1-戊烯基、2-甲基-1-戊烯基、3-甲基-1-戊烯基、4-甲基-1-戊烯基、1-甲基-2-戊烯基、2-甲基-2-戊烯基、3-甲基-2-戊烯基、4-甲基-2-戊烯基、1-甲基-3-戊烯基、2-甲基-3-戊烯基、3-甲基-3-戊烯基、4-甲基-3-戊烯基、1-甲基-4-戊烯基、2-甲基-4-戊烯基、3-甲基-4-戊烯基、4-甲基-4-戊烯基、1,1-二甲基-2-丁烯基、1,1-二甲基-3-丁烯基、1,2-二甲基-1-丁烯基、1,2-二甲基-2-丁烯基、1,2-二甲基-3-丁烯基、1,3-二甲基-1-丁烯基、1,3-二甲基-2-丁烯基、1,3-二甲基-3-丁烯基、2,2-二甲基-3-丁烯基、2,3-二甲基-1-丁烯基、2,3-二甲基-2-丁烯基、2,3-二甲基-3-丁烯基、3,3-二甲基-1-丁烯基、3,3-二甲基-2-丁烯基、1-乙基-1-丁烯基、1-乙基-2-丁烯基、1-乙基-3-丁烯基、2-乙基-1-丁烯基、2-乙基-2-丁烯基、2-乙基-3-丁烯基、1,1,2-三甲基-2-丙烯基、1-乙基-1-甲基-2-丙烯基、1-乙基-2-甲基-1-丙烯基及1-乙基

-2-甲基-2-丙烯基及庚烯基、辛烯基、壬烯基及癸烯基之異構體。

C₂-C₂₀-烯基羰基：具有2至20個碳原子及一位於任何所需之位置(如上所述)之雙鍵的不飽和、直鏈或支鏈烴基，其經由一羰基(-CO-)連接，較佳為C₂-C₁₀-烷基羰基，例如乙烯醯基、丙烯醯基、丁烯醯基、戊烯醯基、壬烯醯基及異構體。

C₂-C₂₀-炔基：具有2至20個碳原子及一位於任何所需之位置(如上所述)之三鍵的直鏈或支鏈烴基，較佳為C₂-C₁₀-炔基，諸如乙炔基、1-丙炔基、2-丙炔基、1-丁炔基、2-丁炔基、3-丁炔基、1-甲基-2-丙炔基、1-戊炔基、2-戊炔基、3-戊炔基、4-戊炔基、1-甲基-2-丁炔基、1-甲基-3-丁炔基、2-甲基-3-丁炔基、3-甲基-1-丁炔基、1,1-二甲基-2-丙炔基、1-乙基-2-丙炔基、1-己炔基、2-己炔基、3-己炔基、4-己炔基、5-己炔基、1-甲基-2-戊炔基、1-甲基-3-戊炔基、1-甲基-4-戊炔基、2-甲基-3-戊炔基、2-甲基-4-戊炔基、3-甲基-1-戊炔基、3-甲基-4-戊炔基、4-甲基-1-戊炔基、4-甲基-2-戊炔基、1,1-二甲基-2-丁炔基、1,1-二甲基-3-丁炔基、1,2-二甲基-3-丁炔基、2,2-二甲基-3-丁炔基、3,3-二甲基-1-丁炔基、1-乙基-2-丁炔基、1-乙基-3-丁炔基、2-乙基-3-丁炔基及1-乙基-1-甲基-2-丙烯基及庚炔基、辛炔基、壬炔基及癸炔基之異構體。

C₂-C₂₀-炔基羰基：具有2至20個碳原子及一位於任何所需之位置(如上所述)之三鍵的不飽和、直鏈或支鏈烴基，其經

由一羰基(-CO-)連接，較佳為C₂-C₁₀-炔基羰基，例如丙炔醯基、丁炔醯基、戊炔醯基、壬炔醯基、癸炔醯基及其異構體。

C₃-C₁₅-環烷基：具有3至15個碳環成員之單環、飽和烴基，較佳為C₃-C₈-環烷基，諸如環丙基、環丁基、環戊基、環己基、環庚基、環辛基及一飽和或不飽和環系統，諸如降莖烷基或norbenyl。

C₃-C₁₅-環烷基羰基：具有3至14個碳環成員之單環、飽和烴基(如上所述)，其經由一羰基(-CO-)連接，較佳為C₃-C₈-環烷基羰基。

芳基：包含6至14個碳環成員之單核至三核芳環系統，例如苯基、萘基及蒽基，較佳為單核或雙核、尤其較佳為單核、芳環系統。

芳基羰基：較佳為一單核至三核芳環系統(如上所述)，其經由一羰基(-CO-)而連接至框架，諸如苯甲醯，較佳為單核或雙核、尤其較佳為單核、芳環系統。

雜環：具有氧、氮及/或硫原子之具有(若適當)複數個五員至十二員、較佳五員至九員、尤其較佳五員或六員環的環系統，例如呋喃基、苯硫基、吡咯基、吡啶基、吡嗪基、苯并噁唑基、間二氧雜戊烯基(dioxolyl)、二氧基(dioxyl)、苯并咪唑基、苯并噻唑基、二甲基吡啶基、甲基喹啉基、二甲基吡咯基、甲氧基呋喃基、二甲氧基吡啶基、二氟吡啶基、甲基噻吩基、異丙基噻吩基或第三丁基噻吩基。

具體提及之取代基(如上所述)可各自於任何所需之位置

藉由一或多個雜原子所中斷，此等雜原子之數量為不超過10，較佳為不超過8，極尤其較佳為不超過5且尤其為不超過3，及/或可各自於任何所需之位置經烷基、烷氧基、烷氧基羰基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基、羥基羰基、胺基羰基、雜環、雜原子或鹵素原子取代，但不超過五次，較佳不超過四次且尤其較佳不超過三次，此等可同樣經該等基團取代不超過兩次，較佳不超過一次。

此組中所提及之化合物、烷基、芳基及雜環之種類具有上述含義。

雜原子為氧、氮、硫或磷。

烷氧基為1至20個碳原子之直鏈或支鏈烷基(如上所述)，其經由一氧原子(-O-)連接至框架，較佳為C₁-C₁₀-烷氧基，諸如甲氧基、乙氧基或丙氧基。

烷氧羰基為1至20個碳原子直鏈或支鏈烷基(如上所述)，其經由一羰基(-CO-)連接至框架，C₁-C₁₀-烷氧羰基較佳。

芳氧基為單核至三核芳環系統(如上所述)，其經由一氧原子(-O-)連接至框架，較佳為單核或雙核、尤其較佳為單核芳環系統。

芳氧羰基為單核至三核芳環系統(如上所述)，其經由一羰基(-CO-)連接至框架，較佳為單核或雙核、尤其較佳為單核芳氧羰基。

鹵素原子為氟、氯、溴及碘。

基團R¹與R²較佳為相同且為氫或C₁-C₂₀-烷基，尤其較佳

為氫或 C_1-C_{10} -烷基，極尤其較佳為氫或 C_1-C_6 -烷基。

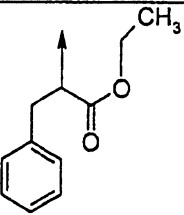
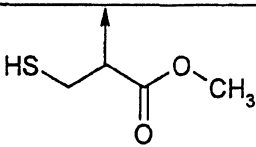
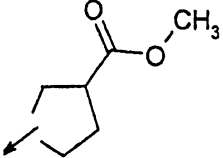
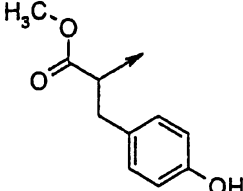
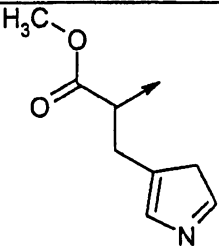
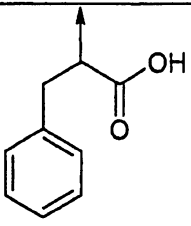
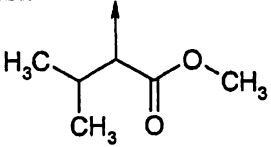
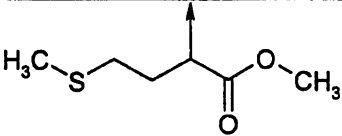
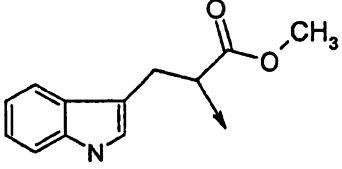
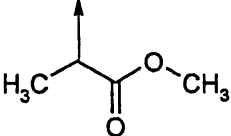
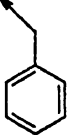
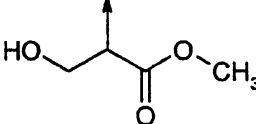
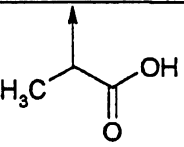
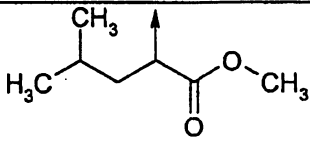
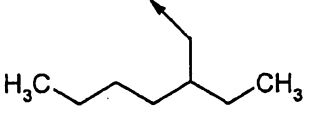
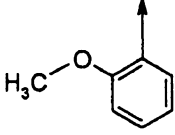
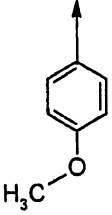
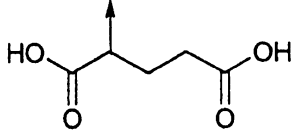
基團 R^3 與 R^5 較佳為相同且為氫、 C_1-C_{20} -烷基或 C_1-C_{20} -烷基羰基，尤其較佳為氫、 C_1-C_{10} -烷基或 C_1-C_{10} -烷基羰基，極尤其較佳為氫、 C_1-C_6 -烷基或 C_1-C_6 -烷基羰基。

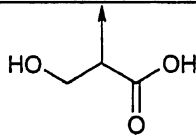
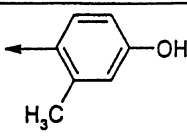
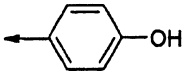
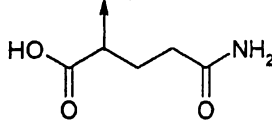
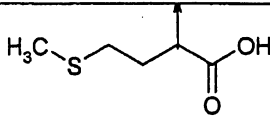
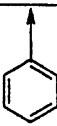
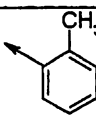
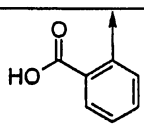
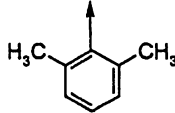
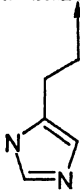
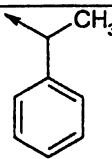
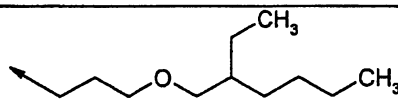
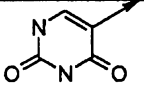
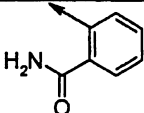
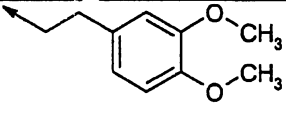
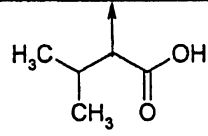
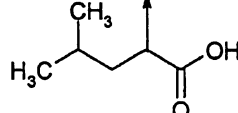
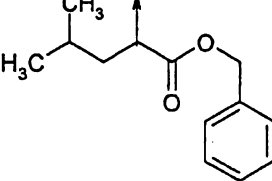
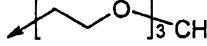
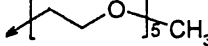
基團 R^4 及 R^6 或 R^7 與 R^8 較佳為相同且為 C_1-C_{20} -烷基、 C_1-C_{20} -烷基羰基、芳基、 C_2-C_{20} -烯基、 C_2-C_{20} -烯基羰基、 C_2-C_{20} -炔基或 C_2-C_{20} -炔基羰基。如上所述，該等基團各自可於任何所需之位置以一或多個雜原子中斷，該等雜原子之數量為不超過10，較佳為不超過8，極尤其較佳為不超過5且尤其為不超過3，及/或可於任何所需之位置經烷基、烷氧基、烷氧基羰基、芳基、芳氧基、芳氧基羰基、羥基羰基、胺基羰基、雜環、雜原子或鹵素原子取代，但不超過五次，較佳為不超過四次且尤其較佳為不超過三次此等可同樣經該等基團取代不超過兩次，較佳不超過一次。

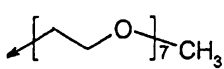
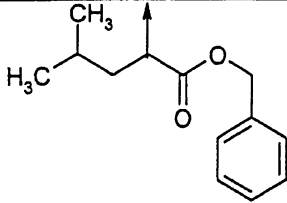
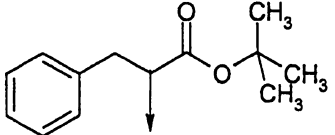
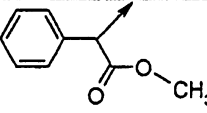
尤其較佳之基團 R^4 及 R^6 或 R^7 及 R^8 係選自：苯基、苯甲基、對-甲氧基苯基、鄰-、間-或對-羥基苯基、1-羥己基、甲基、乙基、丙基、丁基、乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、具有4至10個EO單元之乙氧基化物、乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺及胺基酸，諸如丙胺酸、纈胺酸、白胺酸、異白胺酸、脯胺酸、色胺酸、苯基丙胺酸、甲硫胺酸、甘胺酸、絲胺酸、酪胺酸、蘇胺酸、半胱胺酸、天冬醯胺酸、麩醯胺酸、天冬胺酸或麩胺酸、離胺酸、精胺酸或組胺酸。

例如， R^4 及 R^6 或 R^7 及 R^8 可為表1中所提及之基團。

表 1

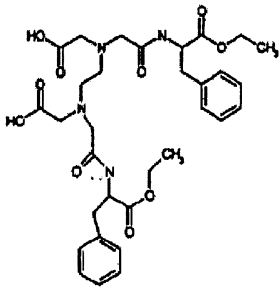
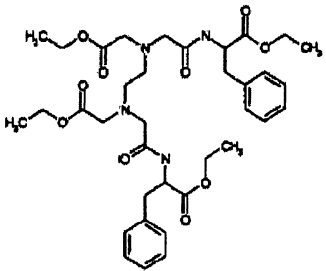
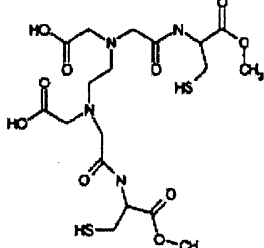
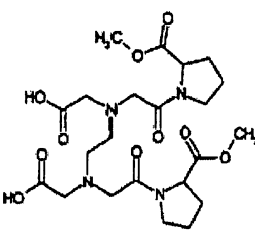
	
	
	
	
	
	
	
	
	
	

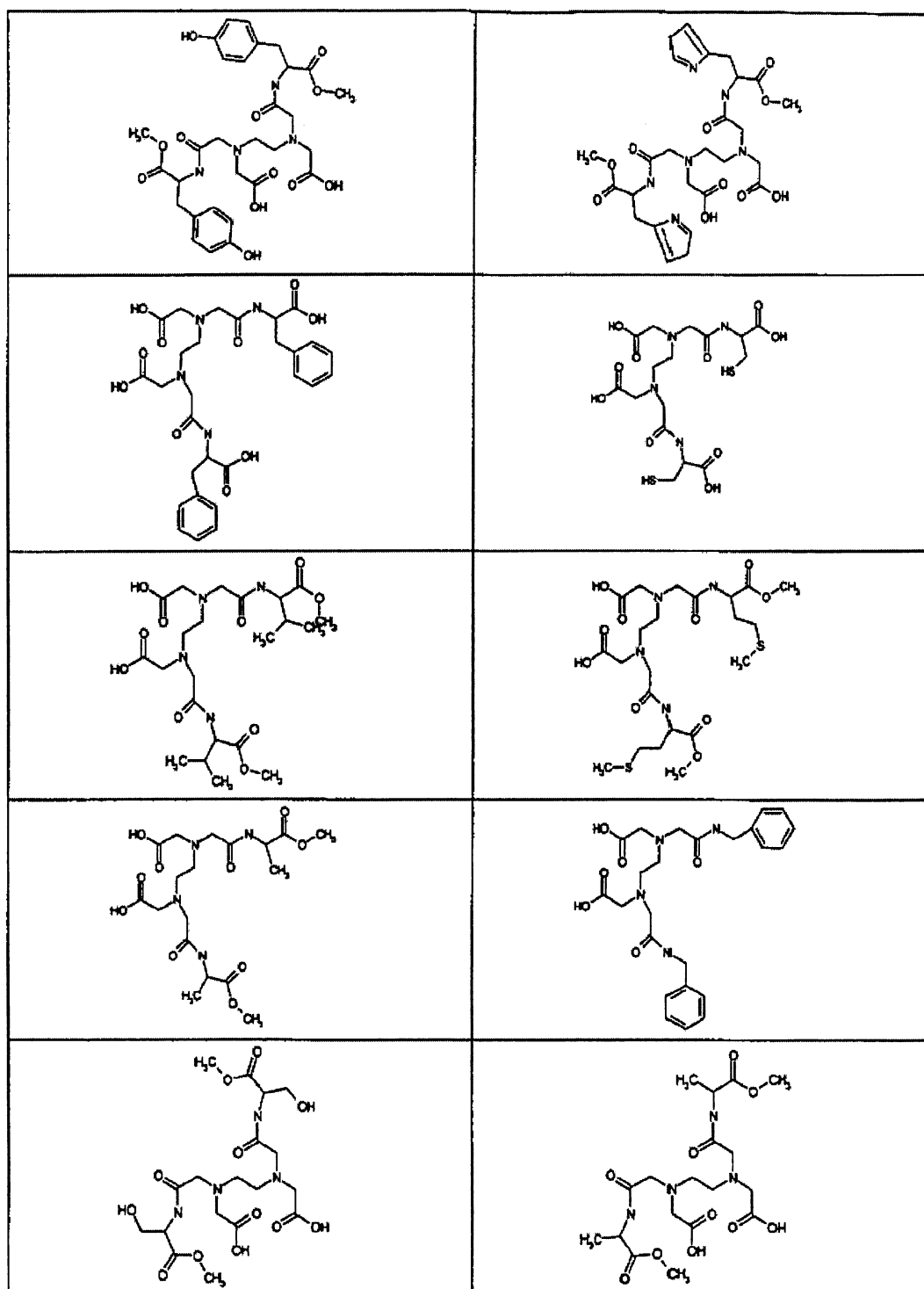
	
	
CH_2COOH	C_4H_9
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{OH}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{27}$
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}$	

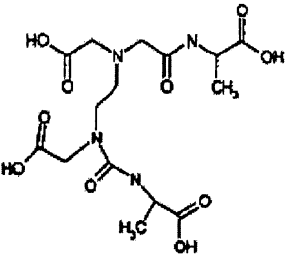
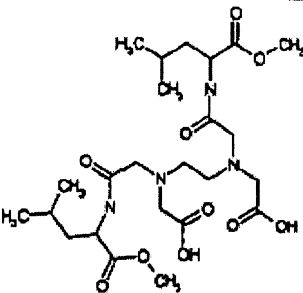
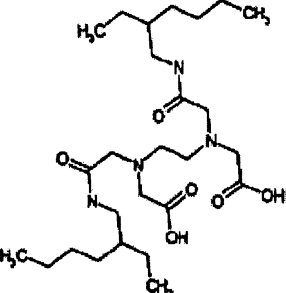
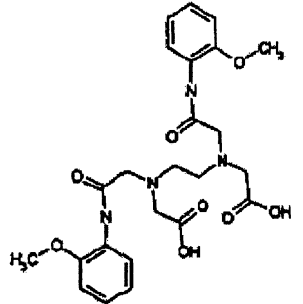
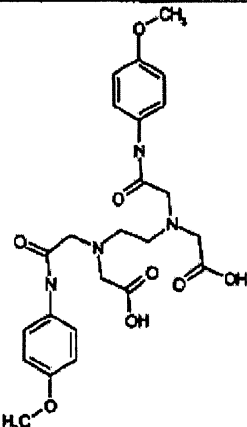
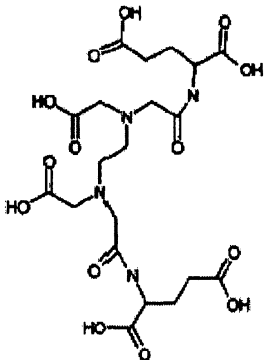
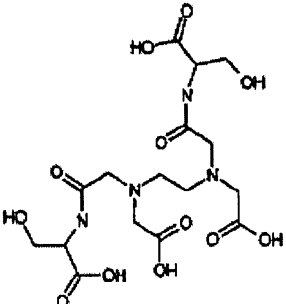
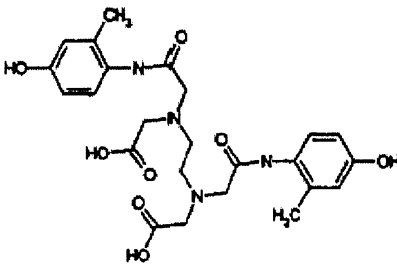
當然，該等取代基R及X與k、l、m及n之該等數量的所有組合皆為可能。

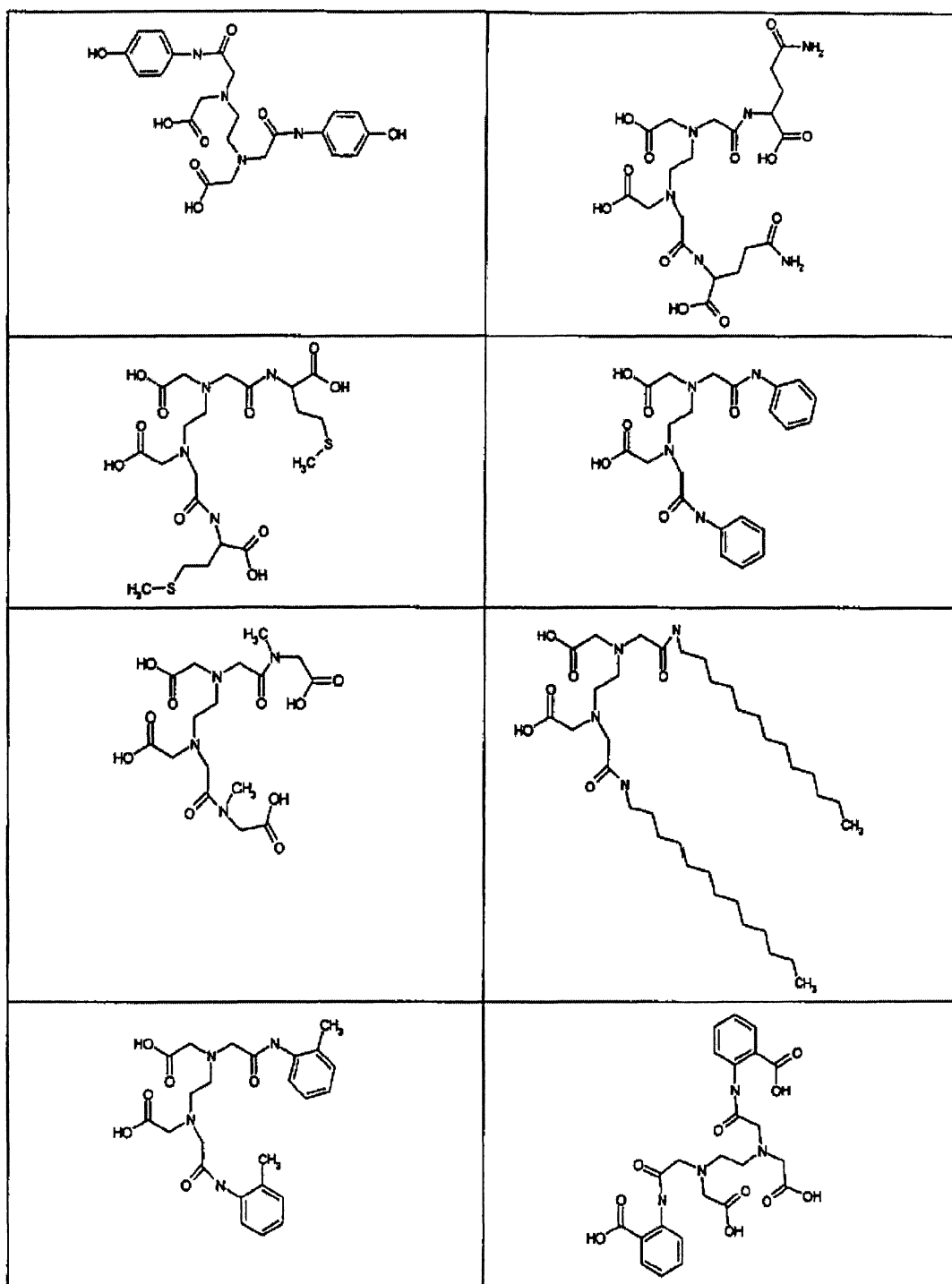
表2概述了式(I)之較佳個體

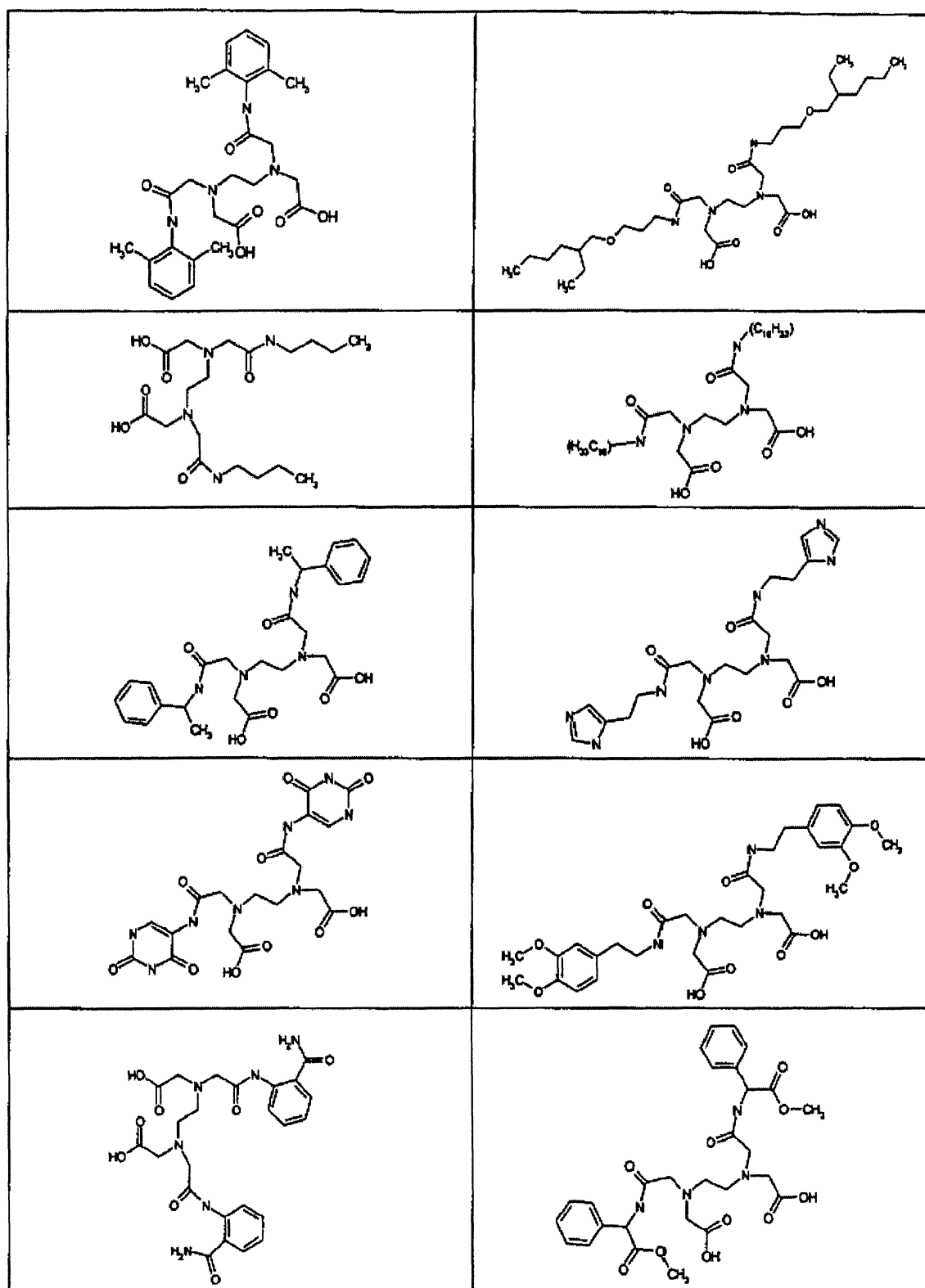
表 2

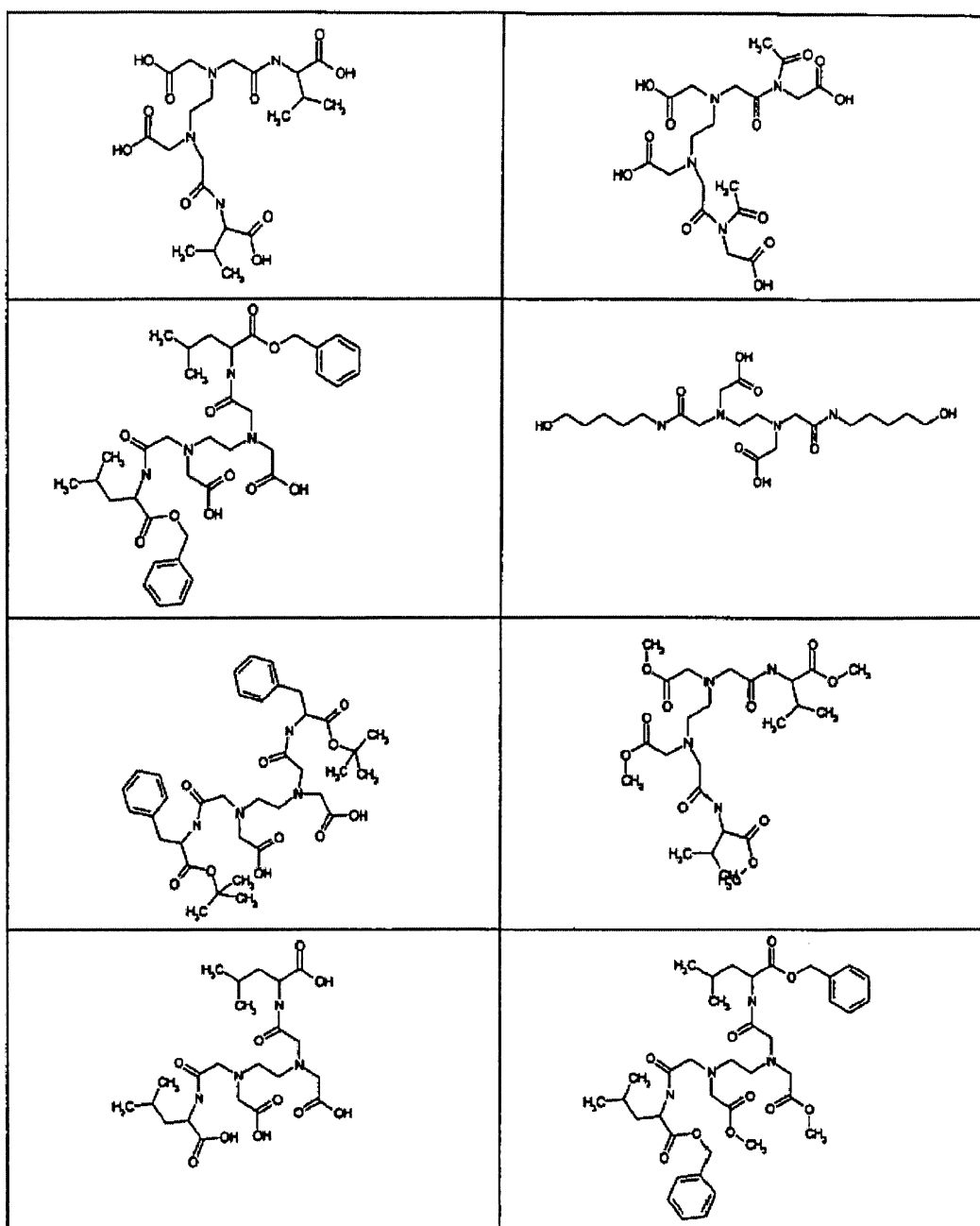
	
	

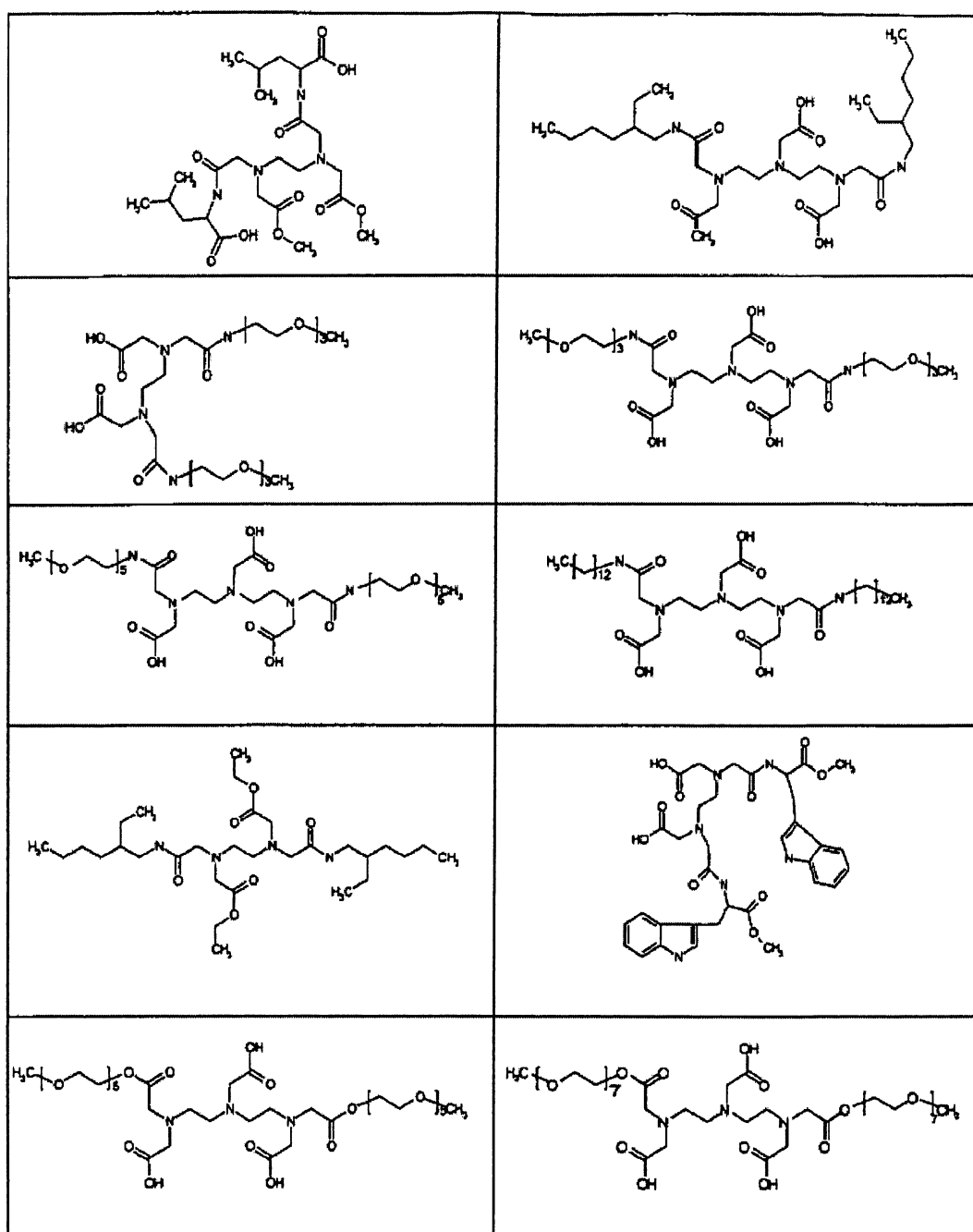










例如，以類似於DE-A 101 05 014及CH-A 569 405中描述之合成途徑來實現此等化合物之製備。其中所揭示之化合物作為金屬錯合物用於金屬缺乏現象中或作為對比劑用於診斷中。一通用合成途徑揭示於Bioorganic Medicinal Chemistry Letters 11 (2001), 2573中。

通常，自由基捕捉劑個別地使用或作為混合物使用，較佳使用不超過五種前述自由基捕捉劑，尤其較佳為不超過四種且極尤其較佳不超過三種。

為了對可聚合化合物具有安定效應而使用的新穎自由基捕捉劑之量於此項技術內慣例之實驗期間得以確定。

例如，使用基於可聚合化合物之自 0.1 至 1000 ppm、較佳自 1 至 900 ppm、尤其較佳 10 至 800 ppm、極尤其較佳自 50 至 700 ppm 且尤其自 100 至 500 ppm 之自由基捕捉劑或自由基捕捉劑混合物。

根據本發明，自由基捕捉劑可有利地與作為安定劑及/或共安定劑之至少一種已知之其他化合物一起使用。此等描述於(例如)申請號為 102 49 507.6 之先前德國專利申請案中及 DE-A 102 58 329、DE-A 198 56 565 及 EP-A 765 856 中。

適宜之共安定劑為含氧氣體、酚系化合物、醌及氫醌、N-氧基化合物、芳族胺及仲苯基二胺、亞胺、磺醯胺、肟、羥基胺、脲衍生物、含磷化合物、含硫化合物、基於四氮輪烯(TAA)之錯合劑及/或金屬鹽，及(若適當)其混合物(若適當)。

含氧氣體可為(例如)具有氧含量為 0.1 至 100 體積%、較佳為 0.5 至 50 體積%，尤其較佳為 1 至 25 體積%之氣體。例如，此等可為一氧化氮、二氧化氮、氧氣或三氧化二氮或空氣。此等可個別地使用、以彼此之任何所需之混合物使用、或與另一氣體(例如氮氣、惰性氣體、水蒸汽、一氧化碳、二氧化碳或低碳烷烴，較佳為空氣或空氣/氮氣混合物)混合而

使用。

酚系化合物為(例如)苯酚、烷基苯酚、例如鄰-、間-、對-甲酚(甲基苯酚)、2-第三丁基-4-甲基苯酚、6-第三丁基-2,4-二甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2,4-二-第三丁基苯酚、2-甲基-4-第三丁基苯酚、4-第三丁基-2,6-二甲基苯酚或2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基苯酚)、4,4'-氧聯苯、3,4-亞甲基二氧二酚(芝麻酚)、3,4-二甲基苯酚、鄰苯二酚(1,2-二羥基苯)、2-(1'-甲基環己-1'-基)-4,6-二甲基苯酚、2-或4-(1'-苯基乙-1'-基)苯酚、2-第三丁基-6-甲基苯酚、2,4,6-參-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基苯酚、壬基苯酚[CAS No. 11066-49-2]、辛基苯酚[CAS No. 140-66-9]、2,6-二甲基苯酚、雙酚A、雙酚B、雙酚C、雙酚F、雙酚S、3,3',5,5'-四溴雙酚A、2,6-二-第三丁基-對-甲酚(來自BASF Aktiengesellschaft之Koresin®)、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲酸甲酯、4-第三丁基鄰苯二酚、2-羥基苯甲醇、2-甲氧基-4-甲基苯酚、2,3,6-三甲基苯酚、2,4,5-三甲基苯酚、2,4,6-三甲基苯酚、2-異丙基苯酚、4-異丙基苯酚、6-異丙基-間-甲酚、 β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸正-十八烷酯、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)苯、1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲基)異氰脲酸酯、1,3,5-參(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙醯氧基乙基異氰脲酸酯、1,3,5-參(2,6-二甲基-3-羥基-4-第三丁基)異氰脲酸酯或戊赤蘚醇

基四[β -(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)異氰脲酸酯]、2,6-二-第三丁基-4-二甲基胺基甲基苯酚、6-第二丁基-2,4-二硝基苯酚(來自 Ciba Spezialitätenchemie 之 Irganox® 565、1010、1076、1141、1192、1222 及 1425)、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸十八烷酯、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸十六烷酯、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸辛酯、3-硫雜-1,5-戊二醇雙[(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]、4,8-二氧雜-1,11-十一烷二醇雙[(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]、4,8-二氧雜-1,11-十一烷二醇雙[(3'-第三丁基-4'-羥基-5'-甲基苯基)丙酸酯]、1,9-壬二醇雙[(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸酯]、1,7-庚二胺雙[3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙醯胺]、1,1-甲烷二胺雙[3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙醯胺]、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸醯肼、3-(3',5'-二-第三丁基-4'-羥基苯基)丙酸醯肼、雙(3-第三丁基-5-乙基-2-羥基苯-1-基)甲烷、雙(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯-1-基)甲烷、雙[3-(1'-甲基環己-1'-基)-5-甲基-2-羥基苯-1-基]甲烷、雙(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯-1-基)甲烷、1,1-雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯-1-基)乙烷、雙(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苯-1-基)硫醚、雙(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苯-1-基)硫醚、1,1-雙(3,4-二甲基-2-羥基苯-1-基)-2-甲基丙烷、1,1-雙(5-第三丁基-3-甲基-2-羥基苯-1-基)丁烷、1,3,5-參[1'-(3'',5''-二-第三丁基-4''-羥基苯-1''-基)甲-1'-基]-2,4,6-三甲基苯、1,1,4-參(5'-第三丁基-4'-羥基-2'-甲基苯-1'-基)丁烷及第三丁基鄰苯二

酚、及胺基苯酚(諸如對-胺基苯酚)、亞硝基苯酚(諸如對-亞硝基苯酚、對-亞硝基-鄰-甲酚)、烷氧基苯酚(例如甲氧基苯酚(guajacol、鄰苯二酚單甲基醚)、2-乙氧基苯酚)、2-異丙氧基苯酚、4-甲氧基苯酚(氫醌單甲基醚)、單-或二-第三丁基-4-甲氧基苯酚、3,5-二-第三丁基-4-羥基苯甲醚、3-羥基-4-甲氧基苯甲醇、2,5-二甲氧基-4-羥基苯甲醇(紫丁香醇)、4-羥基-3-甲氧基苯甲醛(香草醛)、4-羥基-3-乙氧基苯甲醛(乙基香草醛)、3-羥基-4-甲氧基苯甲醛(異香草醛)、1-(4-羥基-3-甲氧基苯基)乙酮(香草乙酮)、丁子香酚、二氫丁子香酚、異丁子香酚、生育酚(諸如 α -、 β -、 γ -、 δ -及 ϵ -生育酚)、母育酚、 α -生育酚氫醌、及2,3-二氫-2,2-二甲基-7-羥基苯并呋喃(2,2-二甲基-7-羥基香豆滿)。

適宜之醌及氫醌為，例如，氫醌或氫醌單甲基醚(4-甲氧基苯酚)、甲基氫醌、2,5-二-第三丁基氫醌、2-甲基-對-氫醌、2,3-二甲基氫醌、三甲基氫醌、4-甲基鄰苯二酚、第三丁基氫醌、3-甲基鄰苯二酚、苯醌、2-甲基-對-氫醌、2,3-二甲基氫醌、三甲基氫醌、第三丁基氫醌、4-乙氧基苯酚、4-丁氧基苯酚、氫醌單苄基醚、對-苯氧基苯酚、2-甲基氫醌、四甲基-對-苯醌、二乙基-1,4-環己烷聚酯2,5-二羧酸酯、苯基-對-苯醌、2,5-二甲基-3-苄基-對-苯醌、2-異丙基-5-甲基-對-苯醌(百里醌)、2,6-二異丙基-對-苯醌、2,5-二甲基-3-羥基-對-苯醌、2,5-二羥基-對-苯醌、信筒子醌(embelin)、四羥基-對-苯醌、2,5-二甲氧基-1,4-苯醌、2-胺基-5-甲基-對-苯醌、2,5-雙苯基胺基-1,4-苯醌、5,8-二羥基

-1,4-萘醌、2-苯胺基-1,4-萘醌、蒽醌、N,N-二甲基吡咯苯胺、N,N-二苯基-對-苯醌二胺、1,4-苯醌二肼、coerulignone、3,3'-二-第三丁基-5,5'-二甲基二苯酚合苯醌、對-玫紅酸(薔薇色酸)、2,6-二-第三丁基-4-伸苄基苯醌及2,5-二-第三戊基醌。

適宜之N-氧基(硝鹽基或N-氧基自由基，具有至少一個>N-O●基團之化合物)為(例如)，4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-乙醯氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基(來自BASF Aktiengesellschaft之Uvinul® 4040P)、4,4',4''-參(2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基)亞磷酸酯、3-氧基-2,2,5,5-四甲基六氫吡啶-N-氧基、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-甲氧基六氫吡啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-三甲基甲矽烷氧基六氫吡啶、1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基-2-乙基己酸酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基-癸二酸酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基-硬脂酸酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基-苯甲酸酯、1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基-(4-第三丁基)苯甲酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)琥珀酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)己二酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-1,10-癸二酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)正丁基丙二酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)鄰苯二甲酸酯、雙(1-氧基

-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)間苯二甲酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)對苯二甲酸酯、雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)六氫對苯二甲酸酯、N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)己二醯二胺、N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)己內醯胺、N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)十二烷基琥珀醯亞胺、2,4,6-參[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)]三嗪、N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-4-基)-N,N'-雙甲醯-1,6-二胺基己烷及4,4'-伸乙基雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-3-酮)。

適宜之芳族胺或伸苯基二胺為，例如，N,N-二苯胺、N-亞硝基苯胺、亞硝基二乙基苯胺、對-伸苯基二胺、N,N'-二烷基-對-伸苯基二胺。烷基可為相同和不同且在每一種狀況下彼此獨立地包含1至4隔碳原子且為直鏈或支鏈，例如N,N'-二異丁基-對-伸苯基二胺、N,N'-二異丙基-對-伸苯基二胺(來自Ciba Spezialitätenchemie之Irganox®5057)、N-苯基-對-伸苯基二胺、N,N'-二苯基-對-伸苯基二胺、N-異丙基-N-苯基-對-伸苯基二胺、N,N'-二-第二丁基-對-伸苯基二胺(來自BASF Aktiengesellschaft之Kerobit® BPD)、N-苯基-N'-異丙基-對-伸苯基二胺(來自Bayer AG之Vulkanox®4010)、N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基-對-伸苯基二胺、N-苯基-2-萘胺、亞胺基聯苳基、N,N'-二苯基聯苳胺、N-苯基四苳胺、吡啶酮、3-羥基二苳胺及4-羥基二苳胺。

亞胺為(例如)甲基乙基亞胺、(2-羥基苳基)苳醯亞胺、(2-

羥基苯基)二苯甲酮亞胺、N,N-二甲基吡啶苯胺、硫堇(7-胺基-3-亞胺基-3H-啡噻嗪)及亞甲紫(7-二甲基胺基-3-啡噻嗪)。

作為安定劑有效之磺醯胺為(例如)N-甲基-4-甲苯磺醯胺、N-第三丁基-4-甲苯磺醯胺、N-第三丁基-N-氧基-4-甲苯磺醯胺、N,N'-雙(4-磺胺)六氫吡啶、3-{[5-(4-胺基苯甲醯基)-2,4-二甲基苯磺醯基]乙基胺基}-4-甲基苯磺酸(如於DE-A 102 58 329中)。

肟可為(例如)醛肟、酮肟或胺基肟(例如於DE-A 101 39 767中所描述)，較佳為二乙基酮肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、環己酮肟、苯甲醛肟、聯苯醛二肟、二甲基乙二肟、2-吡啶醛肟、水楊醛肟、苯基-2-吡啶基酮肟、1,4-苯醌二肟、2,3-丁二酮二肟、2,3-丁二酮單肟、9-芴酮肟、4-第三丁基-環己酮肟、N-乙氧基-亞胺逐乙酸乙酯、2,4-二甲基-3-戊酮肟、環十二酮肟、4-庚酮肟及二-2-呋喃基乙二酮二肟或其他脂族或芳族肟或其與烷基轉移試劑(諸如烷基鹵、三氟甲磺酸酯、磺酸酯、甲苯磺酸酯、碳酸酯、硫酸酯、磷酸酯或類似物)之反應產物。

羥基胺為(例如)N,N-二乙基羥基胺及於國際申請案之申請號PCT/EP/03/03139中所揭示。

適宜之脲衍生物為(例如)尿素或硫脲。

含磷化合物為(例如)三苯基磷、亞磷酸三苯酯、次磷酸、亞磷酸三壬酯、亞磷酸三乙酯或二苯基異丙基磷。

適宜之含硫化合物為(例如)二苯硫醚、啡噻嗪及含硫天

然物質，諸如半胱胺酸。

基於四氮輪烯(TAA)之錯合劑為(例如)二苯并四氮[14]輪烯及卟啉，如 Chem. Soc. Rev. 27 (1998), 105-115中所提及。

金屬鹽為(例如)銅、錳、鈾、鎳及鉻之碳酸鹽、氯化物、二硫代胺基甲酸鹽、硫酸鹽、水楊酸鹽、乙酸鹽、硬脂酸鹽、或乙基己酸鹽。

較佳之共安定劑為含氧氣體、啡噻嗪、鄰-、間-或對-甲酚(甲基苯酚)、2-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2,4-二-第三丁基苯酚、鄰苯二酚(1,2-二羥基苯)、2,6-二-第三丁基苯酚、4-第三丁基-2,6-二甲基苯酚、辛基苯酚[140-66-9]、壬基苯酚[11066-49-2]、2,6-二甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-對-甲酚、雙酚A、第三丁基兒茶酚、氫醌、氫醌單甲基醚或甲基氫醌、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基及乙酸錳(II)、碳酸鈾(III)、乙酸鈾(III)、或乙基己酸鈾(III)、硬脂酸鈾(III)及不同組合物之其之混合物。

空氣、空氣/氮氣混合物、啡噻嗪、鄰-、間-或對-甲酚(甲基苯酚)、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、4-第三丁基苯酚、4-第三丁基-2,6-二甲基苯酚、辛基苯酚[140-66-9]、壬基苯酚[11066-49-2]、2,6-二甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-對-甲酚、第三丁基兒茶酚、氫醌、氫醌單甲基醚或甲基氫醌、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基六

氫吡啶-N-氧基、4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基及乙酸鈰(III)或乙基己酸鈰(III)且至少兩種該等組份之混合物為尤其適宜。

空氣、空氣/氮氣混合物、啡噻嗪、氫醌與氫醌單甲基醚及2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、N,N'-二-第二丁基-對-伸苯基二胺、乙酸鈰(III)或乙基己酸鈰(III)及其之混合物為尤其較佳。

待使用之新穎安定劑及任何共安定劑之添加方法不受限制。在任一種狀況下，所添加之新穎安定劑可個別添加或作為與進一步之新穎安定劑及/或與上述共安定劑之混合物以液體或適宜之溶劑中的溶解形態而添加，該溶劑其本身可為一種安定劑，如(例如)於DE-A 102 00 583中所述。此外，適宜之溶劑為(例如)來自可聚合化合物之製備的材料流。此等可為(例如)：純產物(意即可聚合化合物)，純度通常為95%或更大，較佳為98%或更大且尤其較佳為99%或更大；而且亦可為用於可聚合化合物之製備的初始原料，純度為95%或更大，較佳為98%或更大，且尤其較佳為99%或更大；或包含初始原料及/或產物及/或中間物及/或副產物之材料流。

使用之溶液的濃度僅限制於安定劑/安定劑混合物於溶劑中之溶解度；例如，其可為0.1-50重量%，較佳為0.2-25重量%，尤其較佳為0.3-10重量%，極尤其較佳為0.5-5重量%。

當然，例如，若熔點低於120°C、較佳低於100°C、尤其較佳低於80°C且尤其低於60°C時，新穎自由基捕捉劑或自由基捕捉劑混合物亦可以熔體之形態而使用。

於進一步之較佳實施例中，新穎自由基捕捉劑或自由基捕捉劑混合物以熔體之形態而使用，其中以具有低於120°C、較佳低於100°C、尤其較佳低於80°C且尤其低於60°C之熔點的苯酚作為共安定劑。苯酚尤其較佳為選自對-胺基苯酚、對-亞硝基苯酚、2-第三丁基苯酚、4-第三丁基苯酚、2,4-二-第三丁基苯酚、2-甲基-4-第三丁基苯酚、4-第三丁基-2,6-二甲基苯酚、氫醌及氫醌單甲基醚。

如上所述，使用基於可聚合化合物之自0.1至1000 ppm之新穎自由基捕捉劑或自由基捕捉劑之混合物。若自由基捕捉劑之混合物與共安定劑共同使用，則使用基於可聚合化合物重量之自0.1至5000 ppm、較佳為1至4000 ppm、尤其較佳為5至2500 ppm、尤其較佳為10至1000 ppm且尤其為50至750 ppm。

若使用複數個安定劑或共安定劑之混合物，則此等既可於不同量測點或於相同量測點彼此獨立地饋入，及彼此獨立溶解於不同溶劑。

根據本發明，若暴露至歸因於(例如)高純度、長貯存時間及/或高溫之聚合風險下，則該等安定劑/安定劑混合物較佳於用於可聚合化合物之點上使用。

此等可為(例如)吸收單元、去吸收單元、精餾單元(例如蒸餾設備或精餾塔)、蒸發器(例如自然循環或強迫循環蒸發

器)、冷凝器或真空單元。

例如，安定劑可於精餾單元之頂部而計量入，例如噴射或噴霧進入精餾單元之頂部或進入內部或經由具有分離作用之內部(例如塔盤、填充物、隔板或床)，或與回流一起計量(例如噴射)入冷凝器使得冷凝器之頂部及/或冷卻表面為濕潤，或進入一真空單元(如EP-A 1 057 804所描述)或作為密封液體進入液體環式泵(如DE-A 101 43 565所描述)。

根據本發明而使用之自由基捕捉劑既可用作儲存安定劑亦可用作運輸安定劑，意即用以安定純淨可聚合化合物。

本發明進一步係關於安定劑混合物，其包含

i)包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，限制條件為該自由基捕捉劑非選自乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、反-1,2-環己二胺四乙酸(CYDTA)及其之鹼金屬與鹼土金屬鹽及

ii)至少一種進一步之安定劑或共安定劑。

其中，具有至少兩個甘胺酸單元之自由基安定劑i)為較佳包含至少一個醯胺及/或酯單元、尤其較佳包含式(I)之自由基捕捉劑之化合物。當然，本發明亦係關於包含上述較佳新穎自由基捕捉劑之安定劑混合物。

所有前述組份之組合為可能。

安定劑或共安定劑為前述含氧氣體、酚系化合物、醌及氫醌、N-氧基化合物、芳族胺及伸苯基二胺、亞胺、磺醯胺、肟、羥基胺、脲衍生物、含磷化合物及/或含硫化合物、基於TAA之錯合劑及/或金屬鹽。

較佳之安定劑混合物包含自由基捕捉劑與啡噻嗪、自由基捕捉劑/氫醌、自由基捕捉劑/氫醌單甲基醚、自由基捕捉劑/4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、自由基捕捉劑/4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、自由基捕捉劑/2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、自由基捕捉劑/啡噻嗪/氫醌單甲基醚、自由基捕捉劑/啡噻嗪/4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基或自由基捕捉劑/氫醌單甲基醚/4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基，且(若適當)於每一種狀況下至少一種該等銻鹽、於每一種狀況下存在或不存在含氧氣體(較佳為存在含氧氣體)。

新穎安定劑混合物包含組份i)及ii)，重量比率i)：ii)為自1：100至100：1，較佳為自1：50至50：1，尤其較佳為自1：10至10：1且尤其為自1：5至5：1。

本發明進一步係關於包含上述新穎安定劑混合物及至少一種可聚合化合物之混合物。新穎安定劑混合物與可聚合化合物之所有組合皆為可能。

本發明亦係關於包含用於在處理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合的前述安定劑混合物的混合物之用途。

於本發明之內容中，可聚合化合物為具有至少一乙烯不飽和基團之可聚合化合物。此等選自單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸，此等單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸之C₁-C₂₀-酯、C₁-C₂₀-醯胺、C₁-C₂₀-腈及C₁-C₂₀-酐，多達20個碳原子之羧酸的乙烯酯，1至10個碳原子之醇的乙烯醚，多

達20個碳原子之乙烯基芳族及乙烯基雜芳族，環中具有3至10個碳原子之乙烯基內醯胺，開鏈N-乙烯基醯胺化合物及N-乙烯基胺化合物，乙烯基鹵化物，具有2至8個碳原子及1或2個雙鍵的視情況經鹵化之脂族烴，亞乙烯基或該等單體之混合物。

較佳之單-、二-或三乙烯不飽和 C_3 - C_6 -羧酸為，例如，(甲基)丙烯酸、二甲基丙烯酸、乙基丙烯酸、檸檬酸(citraconic acid)、亞甲基丙二酸、丁烯酸、富馬酸、中康酸、甲叉丁二酸、順丁烯二酸及其 C_1 - C_{20} -烷基酯、 C_1 - C_{20} -醯胺、 C_1 - C_{20} -腈、 C_1 - C_{20} -醛及 C_1 - C_{20} -酮，例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸芳酯、順丁烯二酸單甲酯、順丁烯二酸二甲酯、順丁烯二酸單乙酯、順丁烯二酸二乙酯、(甲基)丙烯酸伸烷二醇酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N-二甲基(甲基)丙烯酸醯胺、N-第三丁基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸腈、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酮、甲叉丁二酸酮、順丁烯二酸酮，及其單酯。該基團之陽離子單體為(例如)二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸酯及二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸醯胺，諸如(甲基)丙烯酸二甲基胺基甲酯、(甲基)丙烯酸二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙基胺基乙酯、及之前提及之單體與羧酸或無機酸之鹽及季銨化產物的鹽。

該基團之進一步單體亦為(例如)含羥基單體，尤其為(甲基)丙烯酸 C_1 - C_{10} -羥基烷基酯，諸如(甲基)丙烯酸羥乙酯、

(甲基)丙烯酸羥丙酯、(甲基)丙烯酸羥丁酯及(甲基)丙烯酸羥異丁酯。

該基團之進一步單體為單(甲基)丙烯酸苯氧乙基乙二醇酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、三丙烯酸三羥甲基丙酯、甲基丙烯酸脲基甲酯、(甲基)丙烯酸胺酯，諸如(甲基)丙烯酸2-胺基乙酯。

1至2個碳原子之羧酸的乙烯酯為(例如)月桂酸乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、維吾爾酸乙烯酯(vinyl versatate)及乙酸乙烯酯。

1至10個碳原子之醇的乙烯醚之實例為甲基乙烯醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、4-羥丁基乙烯醚、乙烯基異丁醚及十二烷基乙烯醚。

適宜之乙烯基芳族及乙烯基雜芳族化合物為乙烯基甲苯、 α -及對-甲基苯乙烯、 α -丁基苯乙烯、4-正丁基苯乙烯、4-正癸基苯乙烯、苯乙烯、二乙烯基苯、2-乙烯基吡啶、N-乙烯基咪唑、N-乙烯基六氫吡啶酮、N-乙烯基-2-甲基咪唑及N-乙烯基-4-甲基咪唑。

環中具有3至10個碳原子之乙烯基內醯胺為(例如)N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基吡咯啶酮、月桂內醯胺、氧合嘌呤，諸如黃嘌呤或其之衍生物，諸如3-甲基黃嘌呤、次黃嘌呤、鳥嘌呤、茶鹼、咖啡鹼、腺嘌呤或可可鹼。

此外，開鏈N-乙烯基醯胺化合物及N-乙烯基胺化合物，例如N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基-N-甲基甲醯胺、N-乙烯基乙醯胺、N-乙烯基-N-甲基乙醯胺、N-乙烯基-N-乙基乙醯

胺、N-乙基丙醯胺、N-乙基-N-甲基丙醯胺及N-乙基丁醯胺及N-乙基-N-二甲胺、N-乙基-N-甲基乙基胺、N-乙基-N-二乙胺，可藉由該新穎方法而得以安定化。

乙基鹵化物為經氯、氟或溴取代之乙基不飽和化合物，例如氯乙基、氟乙基及氯亞乙基。

具有2至8個碳原子及1或2個烯系雙鍵的脂族視情況經鹵化烴為乙基、丙基、1-丁基、2-丁基、異丁基、丁二基、異戊二基及氯平。

亞乙基之一實例為二氯亞乙基。

進一步之可聚合化合物為N-乙基己內醯胺、乙基磷酸、乙基乙酸、烯丙基乙酸、N-乙基吡啶、羥甲基乙基酮、N,N-二乙基伸乙脲、碳酸伸乙基酯、四氯乙基、六氯丙基、硝基乙基、 α -氯丙基酸酯、 α -氯基丙基酸酯、亞甲基丙二酸酯、 α -氯基山梨酸酯、環戊二基、環戊基、環己基及環十二基。

於該新穎方法之一較佳實施例中，自由基捕捉劑用以安定單-、二-或三乙基不飽和 C_3 - C_8 -羧酸及其 C_1 - C_{20} -烷基酯或N-乙基己內醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基咪啉、N-乙基吡咯啉酮、乙基磷酸、N-乙基吡啶、N,N-二乙基伸乙脲、丙基三羥甲基丙酯、甲基丙基酸脲基甲酯、苯乙基、丁二基或異戊二基。

較佳之不飽和 C_3 - C_8 -羧酸為(例如)丙基酸及甲基丙基酸及其 C_1 - C_8 -烷基酯，例如(甲基)丙基酸甲酯、(甲基)丙基酸乙酯、(甲基)丙基酸正丁酯及(甲基)丙基酸2-乙基己酯。

於一較佳實施例中，該等新穎自由基捕捉劑用於如 DE-A 100 64 642 號專利所描述之方法中。為此目的，在用以在至少一種安定劑之存在下處理(甲基)丙烯酸之方法中，將一源自該處理過程且大體上無(甲基)丙烯酸之含安定劑的混合物饋入蒸餾設備，且將獲自該設備之含安定劑之低沸點液流循環至處理過程中。

尤其適用於此一方法之新穎自由基捕捉劑為在大氣壓力下之 141°C (丙烯酸之沸點) 蒸汽壓力至少為 15 hPa、較佳 20 至 800 hPa、尤其較佳 25 至 500 hPa、極尤其較佳 25 至 250 hPa 且尤其 25 至 160 hPa 的自由基捕捉劑，及其混合物。

在進一步之較佳實施例中，該等新穎自由基捕捉劑用於處理 N-乙烯基單體(諸如該等乙烯酯、乙烯醚、乙烯基芳族及乙烯基雜芳族、及開鏈 N-乙烯鹽胺化合物及 N-乙烯胺化合物)之方法中。

當然，本新穎方法之使用領域亦係關於此等可聚合化合物之儲存及運輸。

除非另外指出，否則此文獻中所使用之 ppm 與百分數資料係以重量計，。

下列實例說明了本發明，但本發明非侷限於此等實例。

實例 1

在空氣氣氛下，將經雙重蒸餾以移除儲存安定劑之 0.5 ml 新鮮解凍之丙烯酸填充入 1.8 ml 之安瓶中。

將樣本於 120°C 下儲存於一直通循環乾燥器中。

於每一測試系列中，3 個安瓶中之每一者均充滿丙烯酸樣

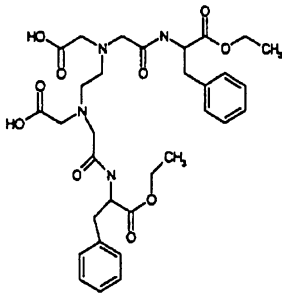
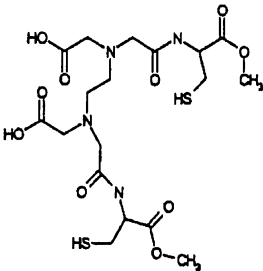
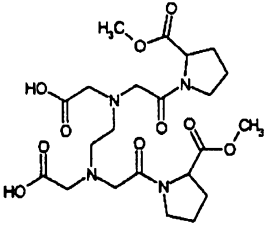
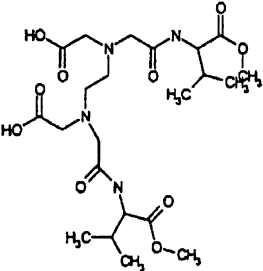
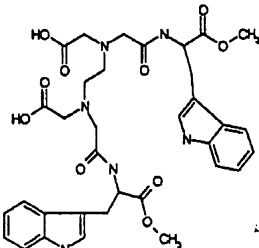
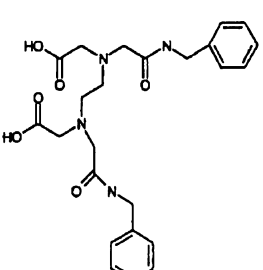
本，且被測試，且視覺分析完全聚合所花費的時間之平均值。

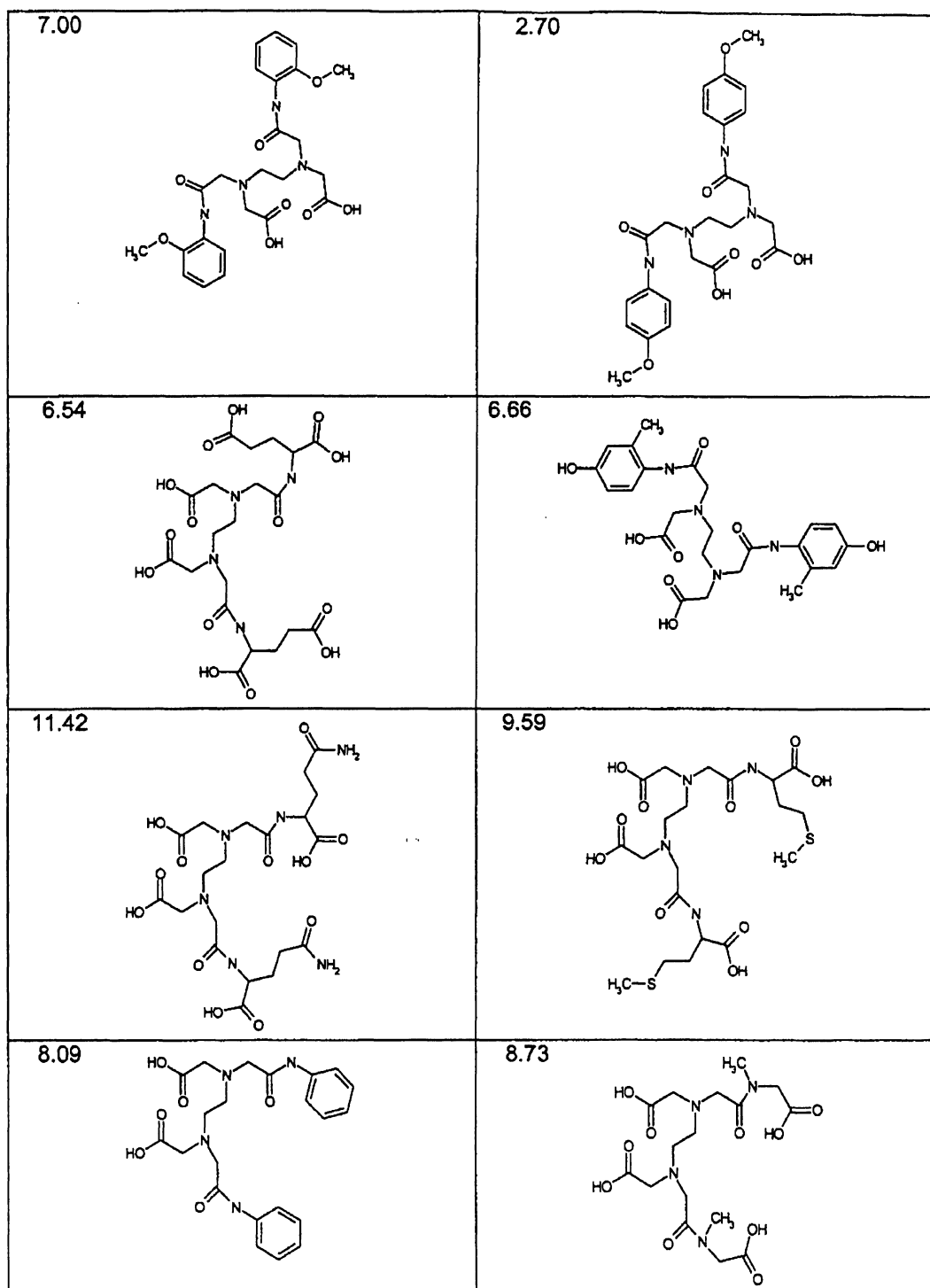
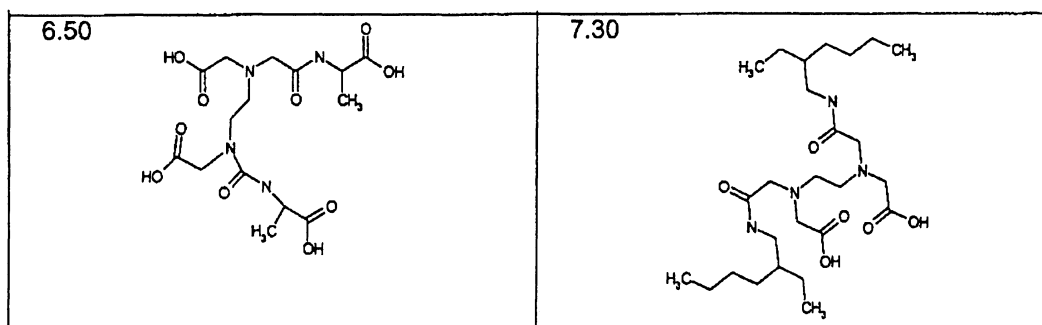
測試系列中之平均標準差為約2-4%。

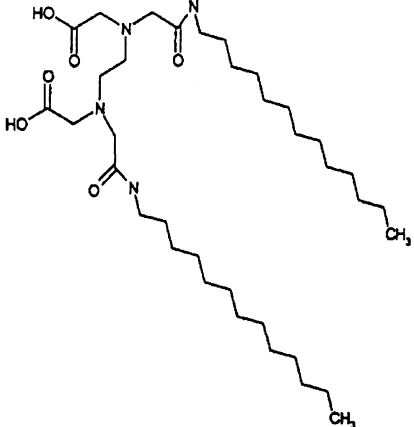
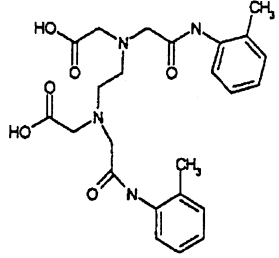
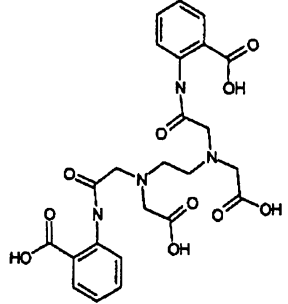
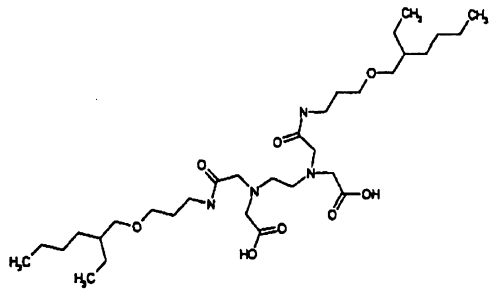
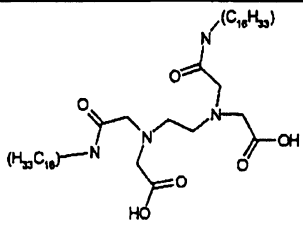
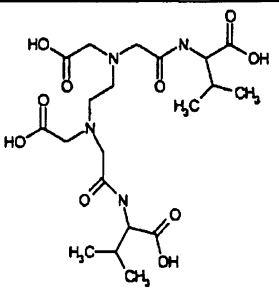
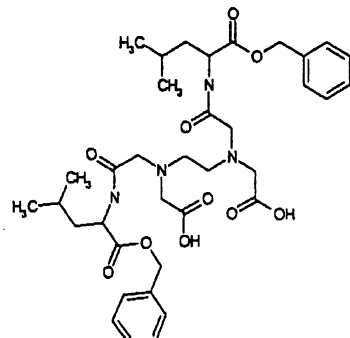
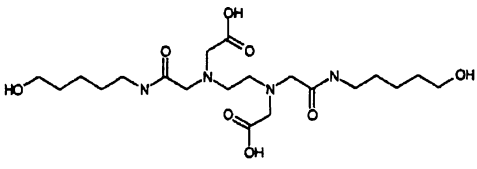
除非另外指出，否則濃度為25 ppm之自由基捕捉劑加上10 ppm之啡噻嗪(PTZ)。

自自由基捕捉劑與PTZ樣本之聚合所花費的時間與參考樣本之聚合所花費的時間之商來計算相對效率。使用之參考樣本為純PTZ，且因此參考樣本之相對效率為1.0。

結果概述於表3中。

4.76 	4.30 
6.01 	7.55 
5.30 	4.06 



3.22	6.42
	
5.47	3.78
	
3.03	6.10
	
7.20	6.00
	

7.80	4.46
5.84	4.10
6.66	8.00
2.14	1.99
4.10	

實例 2

將具有所需量之安定劑的 90 ml 單體引入一 250 ml 圓底燒瓶中且以相應氣氛沖洗。將燒瓶加熱至所需之儲存溫度。以規則時間間隔提取樣本。以拉曼光譜 (Raman spectroscopy) 研究其關於聚合物之含量。相對於未經安定化

之樣本的曲線顯示了所使用之安定劑系統的效率。

N-乙烯基吡咯啉酮(NVP)與吡咯啉酮之混合物(1:1)作為參考物使用，且將25 ppm之PTZ加入其中。於150℃下及空氣氣氛中研究樣本。發生快速聚合物形成(PVP=聚乙基吡咯啉酮)。

結果顯示於表4中。

時間[分鐘]	PVP [重量%] 25 ppm PTZ
0	0.0
15	4.4
30	9.4
45	13.1
60	16.6
75	19.0
90	21.8
105	23.6
120	25.0
135	27.4
150	29.2
165	30.8
180	32.7

將每種狀況下之25 ppm自由基捕捉劑(實例1之表3)與25 ppm之PTZ的混合物加入N-乙烯基吡咯啉酮與吡咯啉酮之混合物(1:1)，且於同樣條件下加熱。在實例1中所使用之自由基捕捉劑之間無顯著差異可被測定。一自由基捕捉劑(實例1之表3、第一入口)之結果概述於表5。於新穎自由基捕捉劑及PTZ之存在下的PVP形成被成功抑制。

時間[分鐘]	PVP [重量%] 25 ppm PTZ 25 ppm Rs ¹⁾
0	0.0
15	0.3
30	0.1
45	0.2
60	0.7
75	0.3
90	0.5
105	0.7
120	1.1
135	2.0
150	1.5
165	2.3
180	2.7

¹⁾Rs=自由基捕捉劑

藉於此實例，隨後研究不同濃度之PTZ及新穎自由基捕捉劑之效應。結果顯示於表6。從此表中可明顯看出，自每種狀況下之25 ppm之量的PTZ與自由基捕捉劑不能偵測出聚合抑制中之顯著差異。

時間 [分鐘]	PVP[重量 %]未經安 定化	PVP重量 %] 12.5 ppm PTZ 12.5 ppm Rs ¹⁾	PVP [重 量%.] 25 ppm PTZ 25 ppm Rs ¹⁾	PVP [重量%] 50 ppm PTZ 50 ppm Rs ¹⁾	PVP [重量 %] 100 ppm PTZ 100 ppm Rs ¹⁾
0	0.6	0.4	0.0	0.1	0.3
15	35.2	1.1	0.3	0.0	0.0
30	42.1	1.9	0.1	0.3	0.2
45	46.2	2.9	0.2	0.1	0.2
60	48.1	5.2	0.7	0.4	0.6
75	49.7	5.6	0.3	0.5	0.7
90	50.1	6.5	0.5	1.0	0.6
105	51.2	7.7	0.7	0.8	0.9
120	51.8	7.9	1.1	1.2	1.0
135	52.6	8.7	2.0	1.4	1.5
150	53.2	9.0	1.5	1.1	1.9
165	53.3	9.3	2.3	1.3	2.1
180	54.1	9.7	2.7	1.8	2.7

¹⁾Rs=自由基捕捉劑

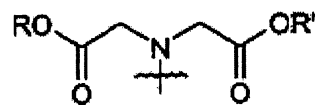
五、中文發明摘要：

一種用於在處理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合之方法，其中使用包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，其限制條件為該自由基捕捉劑非選自乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、反-1,2-環己二胺四乙酸(CYDTA)及其鹼金屬與鹼土金屬鹽。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

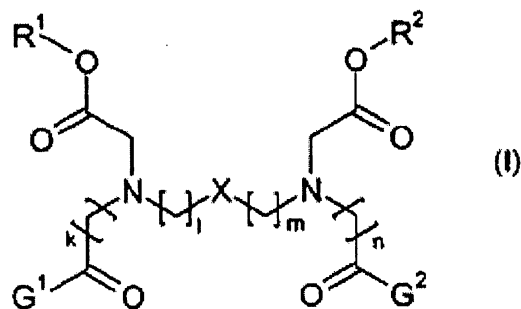
1. 一種用於在處理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合之方法，其中使用包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，其限制條件為該自由基捕捉劑非選自乙二胺四乙酸(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、反-1,2-環己二胺四乙酸(CYDTA)及其鹼金屬及鹼土金屬鹽。
2. 如請求項1之方法，其中使用包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，其限制條件為該自由基捕捉劑不具有 ≥ 2 個下列結構單元：



其中

R及R'彼此獨立地可為氫或金屬。

3. 如請求項1或2之方法，其中使用包含至少2個甘胺酸單元及至少一醯胺及/或酯單元之至少一種自由基捕捉劑。
4. 如請求項1或2之方法，其中使用至少一種式(I)之自由基捕捉劑：



其中

G^1 可為 NR^3R^4 或 OR^7 ,

G^2 可為 NR^5R^6 或 OR^8 ,

R^1 至 R^6 彼此獨立地可為氫、 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_2 - C_{20} -炔基羰基、 C_3 - C_{15} -環烷基、 C_5 - C_{15} -環烷基羰基、芳基、芳基羰基或雜環，

R^7 及 R^8 彼此獨立地可為 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基、 C_2 - C_{20} -炔基羰基、 C_3 - C_{15} -環烷基、 C_5 - C_{15} -環烷基羰基、芳基、芳基羰基或雜環，

X 可為 C_1 - C_{20} -烷基、 NCH_2COOR^9 、 NR^{10} 、 O 、 S 、 PR^{11} 、 Se 、 $SiOR^{12}R^{13}$ 或芳基，其中 R^9 至 R^{13} 彼此獨立地可為氫或 C_1 - C_{20} -烷基，及

k 、 l 、 m 及 n 彼此獨立地可為自 0 至 20 之數字。

5. 如請求項 4 之方法，其中 R^1 與 R^2 為相同且為氫或 C_1 - C_{20} -烷基。
6. 如請求項 4 之方法，其中 R^3 與 R^5 為相同且為氫、 C_1 - C_{20} -烷基或 C_1 - C_{20} -烷基羰基。
7. 如請求項 4 之方法，其中 R^4 與 R^6 為相同且為 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、芳基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基或 C_2 - C_{20} -炔基羰基。
8. 如請求項 4 之方法，其中 R^3 與 R^5 為氫，且 R^4 與 R^6 係選自苯基、苯甲基、對-甲氧基苯基、鄰-、間-或對-羥基苯基、1-羥己基、甲基、乙基、丙基、丁基、乙二醇、二乙二醇、

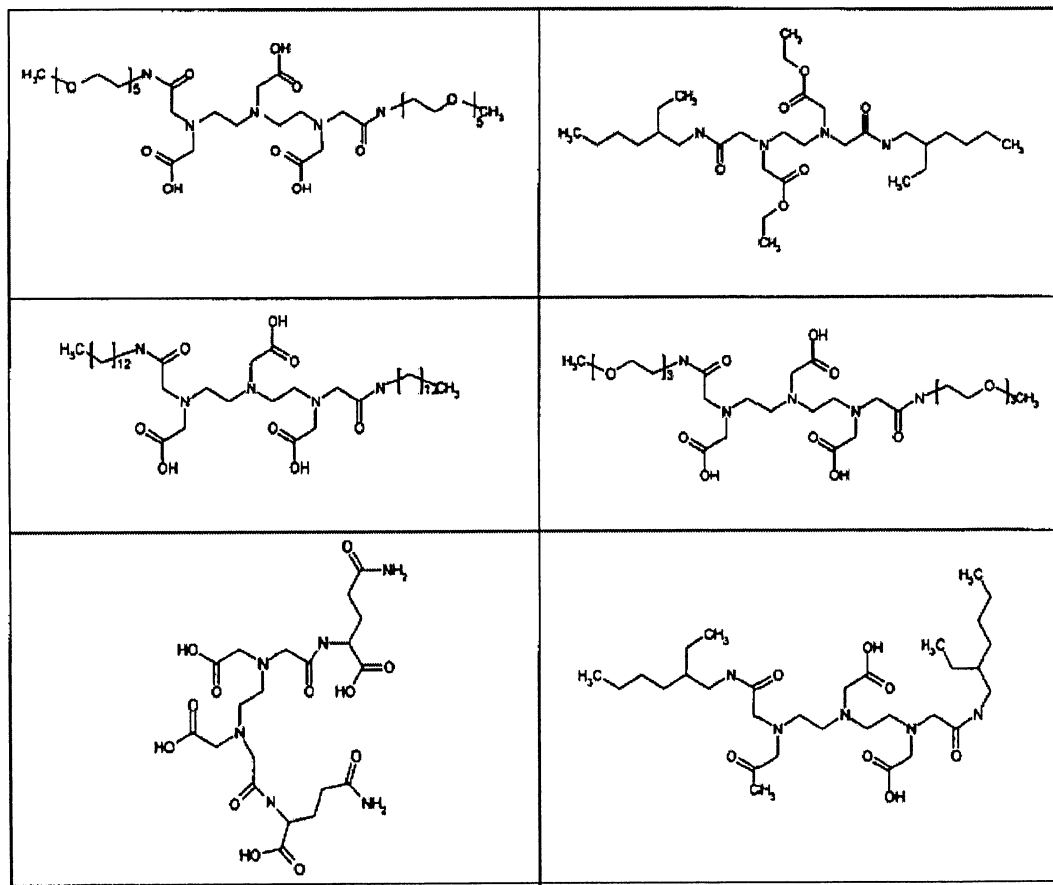
三乙二醇、具有4至10個EO單元之乙氧基化物、乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺及胺基酸。

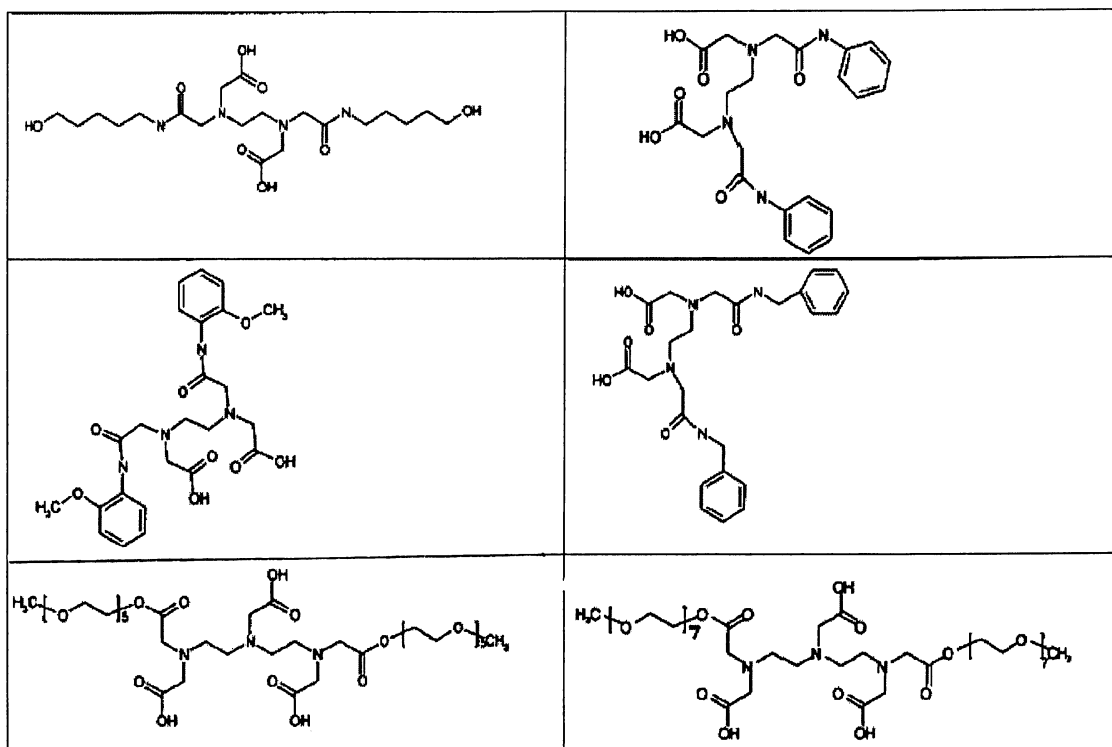
9. 如請求項4之方法，其中 R^7 與 R^8 為相同且為 C_1 - C_{20} -烷基、 C_1 - C_{20} -烷基羰基、芳基、 C_2 - C_{20} -烯基、 C_2 - C_{20} -烯基羰基、 C_2 - C_{20} -炔基或 C_2 - C_{20} -炔基羰基。

10. 如請求項9之方法，其中 R^7 及 R^8 係選自苯基、苯甲基、對-甲氧基苯基、鄰-、間-或對-羥基苯基、1-羥己基、甲基、乙基、丙基、丁基、乙二醇、二乙二醇、具有4至10個EO單元之乙氧基化物、乙二胺、二伸乙三胺、三伸乙四胺及胺基酸。

11. 如請求項4之方法，其中X為 C_1 - C_{20} -烷基或 CH_2NCOOR^9 。

12. 如請求項4之方法，其中使用至少一種下列化合物：





13. 如請求項1或2之方法，其中使用基於該可聚合化合物之自0.1至1000 ppm的該自由基捕捉劑或一種自由基捕捉劑混合物。
14. 如請求項1或2之方法，其中使用至少一種共安定劑。
15. 如請求項14之方法，其中該共安定劑係選自由下列各物組成之群：含氧氣體、酚系化合物、醌及氫醌、N-氧基化合物、芳族胺、伸苯基二胺、亞胺、磺醯胺、肟、羰基胺、脲衍生物、含磷化合物、含硫化合物、基於四氮輪烯(tetraazaannulenes)之錯合劑及/或金屬鹽，及(若適當)其混合物。
16. 如請求項1或2之方法，其中將啡噻嗪、氫醌、氫醌單甲醚、2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶-N-氧基、4-氧基-2,2,6,6-四甲基六氫吡啶

-N-氧基、N,N'-二-第二丁基-對-伸苯基二胺、乙酸鈰(III)、乙基己酸鈰(III)、含氧氣體及/或其之混合物用作該共安定劑。

17. 如請求項1或2之方法，其中該可聚合化合物包含有至少一乙烯不飽和基團。
18. 如請求項17之方法，其中該可聚合化合物係選自由下列各物組成之群：該單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸，此等單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸之C₁-C₂₀-酯、C₁-C₂₀-醯胺、C₁-C₂₀-腈及C₁-C₂₀-酮，多達20個碳原子之羧酸的乙烯酯，包含1至10個碳原子之醇之乙烯醚，多達20個碳原子之乙烯基芳族及乙烯基雜芳族，環中具有3至10個碳原子之乙烯基內醯胺，開鏈N-乙烯基醯胺化合物及N-乙烯基胺化合物，乙烯基鹵化物，具有2至8個碳原子及1或2個雙鍵的若適當則經鹵化之脂族烴，亞乙烯基或此等單體之混合物。
19. 如請求項1或2之方法，其中將單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸，此等單-、二-或三乙烯不飽和C₃-C₈-羧酸之C₁-C₂₀-酯，包含多達20個碳原子之羧酸的乙烯酯，包含1至10個碳原子之醇之乙烯醚，多達20個碳原子之乙烯基芳族及乙烯基雜芳族，環中具有3至10個碳原子之乙烯基內醯胺，開鏈N-乙烯基醯胺化合物或N-乙烯基胺化合物用作該可聚合化合物。
20. 如請求項1或2之方法，其中將(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯、N-乙烯基己內醯胺、N-乙烯基甲醯胺、N-乙烯基

咪唑、N-乙烯基吡咯啉酮、乙烯基磷酸、N-乙烯吡唑、
N,N-二乙烯基伸乙脲、三丙烯酸三羥甲基丙酯、甲基丙
烯酸脲基甲酯、苯乙烯、丁二烯或異戊二烯用作該可聚
合化合物。

21. 一種安定劑混合物，其包含

- i) 包含至少兩個甘胺酸單元之至少一種自由基捕捉劑，
其限制條件為該自由基捕捉劑非選自乙二胺四乙酸
(EDTA)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)、反-1,2-環己二胺
四乙酸(CYDTA)及其鹼金屬及鹼土金屬鹽，及
- ii) 至少一種進一步之安定劑或共安定劑。

22. 一種混合物，其包含如請求項21之安定劑混合物及至少
一種可聚合化合物。

23. 一種如請求項21之安定劑混合物之用途，其用於在處
理、儲存及/或運輸期間安定可聚合化合物不發生聚合。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

