



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201137005 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099141769

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08K13/02 (2006.01)

C08L23/02 (2006.01)

C08L25/04 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/02

歐洲專利局

09177737.5

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：芬德那 魯道夫 PFAENDNER, RUDOLF (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

供充填聚合物及奈米複合物使用之安定劑組合物

STABILIZER COMPOSITION FOR FILLED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES

(57)摘要

本發明係關於一種包含連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑之安定劑組合物及一種充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)。本發明之其他態樣為一種利用連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)之方法及以該組合物於安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)上之用途。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201137005 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(21)申請案號：099141769

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 01 日

(51)Int. Cl.：

C08K13/02 (2006.01)

C08L23/02 (2006.01)

C08L25/04 (2006.01)

C08L33/08 (2006.01)

C08L33/14 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/02

歐洲專利局

09177737.5

(71)申請人：巴地斯顏料化工廠(德國) BASF SE (DE)

德國

(72)發明人：芬德那 魯道夫 PFAENDNER, RUDOLF (DE)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 39 頁

(54)名稱

供充填聚合物及奈米複合物使用之安定劑組合物

STABILIZER COMPOSITION FOR FILLED POLYMERS AND NANOCOMPOSITES

(57)摘要

本發明係關於一種包含連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑之安定劑組合物及一種充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)。本發明之其他態樣為一種利用連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)之方法及以該組合物於安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)上之用途。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種包含連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑之安定劑組合物及一種充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)。本發明之其他態樣為一種利用連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)之方法及以該組合物於安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)上之用途。

【先前技術】

眾所周知，較未充填材料而言，含填充物之聚合物材料苦於不佳氧化及光氧化安定性問題。安定劑與填充物之間的主要相互作用及吸附/解吸附機制係產生此效應之原因。因此，實現充填聚合物之所期加工及長期性質具挑戰性。若使用奈米級填充物(例如層狀矽酸鹽)，則更難識別適宜之安定系統，因為填充物之表面極大且具反應活性部位係於此填充物表面上。例如，充填聚合物及奈米複合物的安定技術之具體陳述係由R. Pfaendner, Stabilisation of polymer nanocomposites 總結，於「Industry guide to polymer nanocomposites」編輯 G. Beyer, 第 117-135 頁，Plastics Information Direct, 2009 中。

應對充填聚合物之安定性挑戰之可能解決方式係使用阻塞填充物表面之填充物減活化劑，例如硬脂酸酯、硬脂醯

胺、聚乙二醇、矽烷、酞酸酯、環氧化物。

EP 1 592 741揭示熱塑性聚合物、呈奈米微粒形式之頁矽酸鹽、酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑及值得一提之基於環氧化物之多官能化合物之組合。然而，所描述及例示之環氧化物為低分子量或寡聚物質，並未提及聚合性丙烯酸酯共聚物或任何其他含(甲基)丙烯酸縮水甘油酯之共聚物。EP 1 592 741提出之雙酚A-二縮水甘油醚衍生物於將來可能引起環境問題，尤其在以較高量使用之情況下，係因雙酚A導致。

因此，本發明之根本技術問題係提供不會引起環境問題之甚至在低環氧化物濃度下具有有效性之高效安定劑組合物。

此問題已藉由將聚丙烯酸酯-共-(甲基)丙烯酸縮水甘油酯或聚苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物與酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑之組合物併入充填熱塑性聚合物而加以解決。即使在相對低之環氧化物濃度下，所得安定熱塑性聚合物令人驚訝地顯示對熱及光之有害影響具高安定性。此外，充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)之機械特性明顯得以改良。

【發明內容】

本發明之一態樣為一種組合物，其包含：

- a) 熱塑性聚合物，
- b) 填充物，
- c) 酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑，及

d) 重複單元為含環氧官能基之(甲基)丙烯酸衍生物、不含官能基之苯乙烯衍生物及/或不含官能基之(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物。

合適之熱塑性聚合物為下列：

1. 單烯烴及二烯烴之聚合物，例如聚丙烯、聚異丁烯、聚丁-1-烯、聚-4-甲基戊-1-烯、聚乙烯基環己烷、聚異戊二烯或聚丁二烯，及環烯烴(例如環戊烯或降冰片烯)之聚合物、聚乙烯(視需要交聯)，例如高密度聚乙烯(HDPE)、高密度且高分子量聚乙烯(HDPE-HMW)、高密度且超高分子量聚乙烯(HDPE-UHMW)、中等密度聚乙烯(MDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、線性低密度聚乙烯(LLDPE)、(VLDPE)及(ULDPE)。

聚烯烴，亦即前面段落中所例示之單烯烴之聚合物，較佳係聚乙烯及聚丙烯，可藉由不同方法且具體言之藉由以下方法製得：

a) 自由基聚合(通常在高壓且高溫下)。

b) 催化聚合，使用通常包含一或多個週期表第IVb、Vb、VIb或VIII族金屬之催化劑。該等金屬通常具有一或多個配位體，一般為可 π -或 σ -配位之氧化物、鹵化物、醇化物、酯、醚、胺、烷基化物、烯基化物及/或芳基化物。該等金屬錯合物可呈游離形式，或可固定於基材上，一般可固定於活化氯化鎂、氯化鈦(III)、氧化鋁或氧化矽上。該等催化劑可溶或不溶於聚合介質。該等催化劑即可用於聚合反應中，或可使用其他活化劑，一般

為金屬烷基化物、金屬氫化物、金屬烷基鹵化物、金屬烷基氧化物或金屬烷基氧雜環己烷，該等金屬為週期表第Ia、IIa及/或IIIa族之元素。該等活化劑可合適地經其他酯、醚、及胺或甲矽烷基醚基團改質。該等催化劑系統通稱Phillips、Standard Oil Indiana、Ziegler(-Natta)、TNZ (DuPont)、茂金屬或單位點催化劑(SSC)。

2.1)中所提及之聚合物之混合物，例如聚丙烯與聚異丁烯、聚丙烯與聚乙烯(例如PP/HDPE、PP/LDPE)之混合物及不同類聚乙烯(例如LDPE/HDPE)之混合物。

3.單烯烴及二烯烴與彼此或與其他乙烯基單體之共聚物，例如乙烯/丙烯共聚物、線性低密度聚乙烯(LLDPE)及其與低密度聚乙烯(LDPE)之混合物、丙烯/丁-1-烯共聚物、丙烯/異丁烯共聚物、乙烯/丁-1-烯共聚物、乙烯/己烯共聚物、乙烯/甲基戊烯共聚物、乙烯/庚烯共聚物、乙烯/辛烯共聚物、乙烯/乙烯基環己烷共聚物、乙烯/環烯烴共聚物(例如乙烯/異冰片烯(例如COC))、乙烯/1-烯烴共聚物，其中1-烯烴係在位產生、丙烯/丁二烯共聚物、異丁烯/異戊二烯共聚物、乙烯/乙烯基環己烯共聚物、乙烯/丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/甲基丙烯酸烷基酯共聚物、乙烯/乙酸乙烯酯共聚物或乙烯/丙烯酸共聚物及彼者之鹽(離聚物)及乙烯與丙烯及二烯(諸如己二烯、二環戊二烯或亞乙基-降冰片烯)之三聚物；及該等共聚物與彼此及與以上1)所提及之聚合物之混合物，例如聚丙烯/乙烯-丙烯共聚物、LDPE/乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)、LDPE/乙烯-丙

烯酸共聚物(EAA)、LLDPE/EVA、LLDPE/EAA及交替或無規聚烯/一氧化碳共聚物及其與其他聚合物(例如聚醯胺)之混合物。

4. 烴樹脂(例如C₅-C₉)，其包括其氫化改質劑(例如增黏劑)及聚烯與澱粉之混合物。

1.)-4.)之均聚物及共聚物可具有任意立體結構，包括間規、等規、半-等規或無規；其中無規聚合物為較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

5. 聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)。

6. 衍生自乙烯基芳族單體之芳族均聚物及共聚物，該等單體包括苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯之所有異構體(具體言之對乙烯基甲苯)、乙基苯乙烯、丙基苯乙烯、乙烯基聯苯、乙烯基萘、及乙烯基蒽之所有異構體、及其混合物。均聚物及共聚物可具有任意立體結構，包括間規、等規、半-等規或無規；其中無規聚合物為較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

6a. 包含前面提及之乙烯基芳族單體及共聚單體之共聚物，該等單體及共聚單體選自乙烯、丙烯、二烯、腈、酸、馬來酸酐、馬來醯亞胺、乙酸乙烯酯及氯乙烯或丙烯酸衍生物及其混合物，例如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/乙烯(互聚物)、苯乙烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸烷基酯、苯乙烯/丁二烯/甲基丙烯酸烷基酯、苯乙烯/馬來酸酐、苯乙烯/丙烯腈/丙烯酸甲酯；高衝擊強度之苯乙烯共聚物及另一聚合物(例如聚丙

烯酸酯)、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物之混合物；及苯乙烯之嵌段共聚物，諸如苯乙烯/丁二烯/苯乙烯、苯乙烯/異戊二烯/苯乙烯、苯乙烯/乙烯/丁烯/苯乙烯或苯乙烯/乙烯/丙烯/苯乙烯。

6b.衍生自6)中所提及聚合物之氫化反應之氫化芳族聚合物，具體言之，包括氫化無規聚苯乙烯製得之聚環己基乙烯(PCHE)，通稱聚乙烯基環己烷(PVCH)。

6c.衍生自6a)中所提及聚合物之氫化反應之氫化芳族聚合物。

均聚物及共聚物可具有任意立體結構，包括間規、等規、半-等規或無規；其中無規聚合物為較佳。亦包括立體嵌段聚合物。

7.乙烯基芳族單體(諸如苯乙烯或 α -甲基苯乙烯)之接枝共聚物，例如聚丁二烯載苯乙烯、聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈共聚物載苯乙烯；聚丁二烯載苯乙烯及丙烯腈(或甲基丙烯腈)；聚丁二烯載苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯；聚丁二烯載苯乙烯及馬來酸酐；聚丁二烯載苯乙烯、丙烯腈及馬來酸酐或馬來醯亞胺；聚丁二烯載苯乙烯及馬來醯亞胺；聚丁二烯載苯乙烯及丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯；乙烯/丙烯/二烯三聚物載苯乙烯及丙烯腈；聚丙烯酸烷基酯或聚甲基丙烯酸烷基酯載苯乙烯及丙烯腈；丙烯酸酯/丁二烯共聚物載苯乙烯及丙烯腈，及其與6)中所列共聚物之混合物，例如稱為ABS、MBS、ASA或AES聚合物之共聚物混合物。

8. 含鹵素之聚合物，諸如聚氯丁二烯、氯化橡膠、異丁烯-異戊二烯之氯化及溴化共聚物(鹵代丁基橡膠)、氯化或磺基氯化聚乙烯、乙烯及氯化乙烯之共聚物、表氯醇均聚物及共聚物，具體言之，含鹵素之乙烯基化合物之聚合物，例如聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚氟乙烯、聚偏二氟乙烯、及其共聚物，諸如氯乙烯/偏二氯乙烯、氯乙烯/乙酸乙烯酯或偏二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物。

9. 衍生自 α,β -不飽和酸及其衍生物之聚合物，諸如聚丙烯酸酯及聚甲基丙烯酸酯；經丙烯酸丁酯衝擊修飾之聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯醯胺及聚丙烯腈。

10. 9)中所提及單體與彼此或與其他不飽和單體之共聚物，例如丙烯腈/丁二烯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷基酯共聚物、丙烯腈/丙烯酸烷氧基烷基酯或丙烯腈/鹵化乙烯共聚物或丙烯腈/甲基丙烯酸烷基酯/丁二烯三聚物。

11. 衍生自不飽和醇及胺或其醯基衍生物或縮醛之聚合物，例如聚乙烯醇、聚乙酸乙烯酯、聚硬脂酸乙烯酯、聚苯甲酸乙烯酯、聚馬來酸乙烯酯、聚乙烯丁縮醛、聚鄰苯二甲酸烯丙酯或聚烯丙基三聚氰胺；及彼者與1)中所提及烯烴之共聚物。

12. 環醚之均聚物及共聚物，諸如聚伸烷二醇、聚環氧乙烷、聚環氧丙烷或其與雙縮水甘油基醚之共聚物。

13. 聚縮醛，諸如聚甲醛及包含環氧乙烷作為共聚單體之彼等聚甲醛；經熱塑性聚胺基甲酸酯、丙烯酸酯或MBS改質之聚縮醛。

14. 聚苯醚及聚苯硫醚，及聚苯醚與苯乙烯聚合物或聚醯胺之混合物。

15. 一方面自具有羥基末端之聚醚、聚酯或聚丁二烯衍生且另一方面自脂族或芳族聚異氰酸酯衍生之聚胺基甲酸酯，及其前驅體。

16. 衍生自二胺及二羧酸及/或衍生自胺基羧酸或對應之內醯胺之聚醯胺及共聚醯胺，例如聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯胺6/6、4/10、5/10、6/10、6/9、6/12、4/6、12/12、聚醯胺11、聚醯胺12、自間二甲苯二胺及己二酸開始之芳族聚醯胺；在作為改質劑之彈性體存在或不存在下由六亞甲基二胺及間苯二甲酸或/及對苯二甲酸製得之聚醯胺，例如聚-2,4,4,-三甲基六亞甲基對苯二甲醯胺或聚間苯二甲醯間苯二胺；亦及前面提及之聚醯胺與聚烯烴、烯烴共聚物、離聚物或化學鍵結或接枝之彈性體之嵌段共聚物；或前面提及之聚醯胺與聚醚(例如與聚乙二醇、聚丙二醇或聚四亞甲基二醇)之嵌段共聚物；及經EPDM或ABS改質之聚醯胺或共聚醯胺；及加工期間縮合之聚醯胺(RIM聚醯胺系統)。

17. 聚脲、聚醯亞胺、聚醯胺-醯亞胺、聚醚醯亞胺、聚酯醯亞胺、聚乙內醯脲及聚苯并咪唑。

18. 衍生自二羧酸及二醇且/或衍生自羥基羧酸或對應之內酯之聚酯，例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚-1,4-二羥甲基環己烷對苯二甲酸酯、聚苯二甲酸伸烷基酯(PAN)及聚羥基苯甲酸酯，及衍生自經羥基封端

之聚醚之嵌段共聚醚酯；亦及經聚碳酸酯或MBS改質之聚酯。

19.聚碳酸酯及聚酯碳酸酯。

20.聚酮。

21.聚砜、聚醚砜及聚醚酮。

22.前面所提及聚合物之摻合物(聚摻合物)，例如PP/EPDM、聚醯胺/EPDM或ABS、PVC/EVA、PVC/ABS、PVC/MBS、PC/ABS、PBTP/ABS、PC/ASA、PC/PBT、PVC/CPE、PVC/丙烯酸酯、POM/熱塑性PUR、PC/熱塑性PUR、POM/丙烯酸酯、POM/MBS、PPO/HIPS、PPO/PA 6.6及共聚物，PA/HDPE、PA/PP、PA/PPO、PBT/PC/ABS或PBT/PET/PC。

例如，熱塑性聚合物(組分a))為聚烯烴、聚苯乙烯、聚醯胺或聚酯；較佳地，該熱塑性聚合物(組分a))為聚丙烯或聚乙烯。

典型之填充物為：例如，碳酸鈣、矽酸鹽、滑石、高嶺土、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物及氫氧化物、碳黑、單壁及多壁碳奈米管、石墨、石墨烯、木粉及麵粉或其他天然產物(諸如劍麻、黃麻、亞麻)之纖維或合成纖維(諸如聚醯胺、聚酯、芳族聚醯胺、聚乙烯醇纖維)。

較佳地，填充物(組分b))為無機填充物且選自由碳酸鈣、滑石、高嶺土、矽灰石、碳酸鎂、白雲石、硫酸鈣、硫酸鋇、矽石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、雲母、黏土及天然或合成頁矽酸鹽組成之群。

選擇之填充物可為任何形狀或顆粒幾何形狀，例如立方形或球形、薄片或纖維狀。

此外，較佳填充物具有至少 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ ，更佳 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ，最佳 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ (經液氮吸附(B.E.T.法)測得)之比表面積。因此，較佳之填充物具有小於 $5 \text{ }\mu\text{m}$ ，更佳小於 $2 \text{ }\mu\text{m}$ 且最佳小於 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 之平均粒徑。

在一特定實施例中，填充物(組分b))為層狀矽酸鹽黏土奈米顆粒。

特定言之，填充物(組分b))為蒙脫石、膨潤石、貝得石(beidelite)、雲母、鋰蒙脫石、皂石、綠脫石、鋅蒙脫石、蛭石、伊利石(ledikite)、麥煙矽鈉石(magadite)、水矽鈉石(kenyaite)、矽鎂石、鉻膨潤石或其混合物奈米顆粒。

組分(b)可由改質劑(諸如，例如銨、胺或磷化合物)改質或夾雜。

奈米黏土之改質劑之實例為例如下：

1. 胺及銨化合物，例如：二硬脂基二甲基氯化銨、硬脂基苜基二甲基氯化銨、硬脂胺、硬脂基二乙氧基胺或胺基十二烷酸[以 Nanofil(RTM)購自 Südchemie, Germany]；二甲基二獸脂銨、三辛基甲基銨、二聚環氧乙烷烷基甲基銨或聚環氧丙烷甲基二乙基銨[以改質 Somasif(RTM)購自 CO-OP Chemical]；十八烷基胺、三乙氧基矽烷基-丙基胺[以 Nanomer(RTM)購自 Nanocor]、聚烷氧基化銨化合物(諸如，例如十八烷基雙(聚環氧乙烷[15])胺[獲自 Eastman之

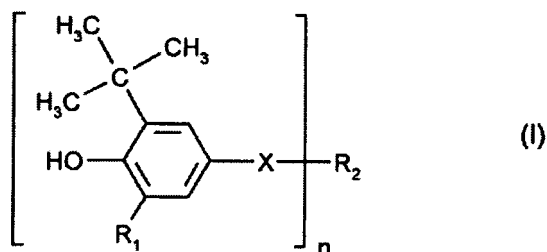
Ethomeen(RTM)]或十八烷基甲基雙(聚環氧乙烷[15]氯化銨
[獲自 Eastman之 Etoquad(RTM)])或僅為對應之游離胺。

2. 磷化合物，例如四丁基磷或十八烷基三苯基磷[購自 Eastman]。

3. 其他，例如：三乙氧基辛基矽烷[以 Nanomer(RTM)購自 Nanocor]、於例如 WO-A-01/04050 或 WO-A-99/67790 中揭示之銨、鎢或吡啶化合物；嵌段接枝共聚物(諸如，例如 PEO-b-PS 或聚 4-乙基吡啶-b-PS)；或膨脹用溶劑(諸如，例如 γ -丁內酯、2-吡咯啉酮、二甲亞砜、二乙二醇二甲醚、四氫呋喃或糠醇)。

例如，填充物(組分b))係經銨或磷化合物改質。

較佳地，酚系抗氧化劑(組分c))為式I化合物：



其中

R_1 為 C_1-C_4 烷基，

n 為 1、2、3 或 4，

X為亞甲基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Y}-$ 或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，

Y為氫或-NH-；及

若 n 為 1，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R_2 ，及

R_2 為 C_1 - C_{25} 烷基；及

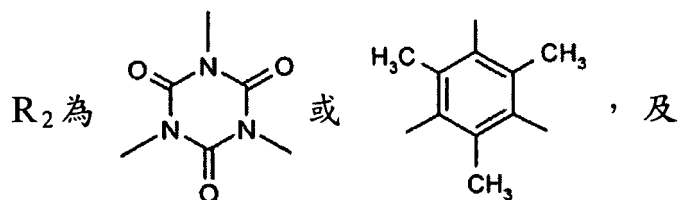
若 n 為 2，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R_2 ，及

R_2 為 C_2 - C_{12} 伸烷基、間雜氧或硫之 C_4 - C_{12} 伸烷基；或若 Y 為 $-\text{NH}-$ ，則 R_2 另外為直接鍵；及

若 n 為 3，

則 X 為亞甲基或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，其中該伸乙基連接 R_2 ，及



若 n 為 4，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R_2 ，及

R_2 為 C_4 - C_{10} 烷四基。

具有至多 25 個碳原子之烷基為支鏈或非支鏈基團，例如
 甲基、乙基、丙基、異丙基、正丁基、第二丁基、異丁基、第三丁基、2-乙基丁基、正戊基、異戊基、1-甲基戊基、1,3-二甲基丁基、正己基、1-甲基己基、正庚基、異庚基、1,1,3,3-四甲基丁基、1-甲基庚基、3-甲基庚基、正辛基、2-乙基己基、1,1,3-三甲基己基、1,1,3,3-四甲基戊基、壬基、癸基、十一烷基、1-甲基十一烷基、十二烷基、1,1,3,3,5,5-六甲基己基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、二十烷基或二十

二烷基。R₁之較佳定義為甲基及第三丁基。R₂之尤佳定義為C₁-C₂₀烷基，特定言之C₁-C₁₈烷基(例如C₄-C₁₈烷基)。R₂之特佳定義為C₈-C₁₈烷基，特定言之C₁₄-C₁₈烷基(例如C₁₈烷基)。

C₂-C₁₂伸烷基為支鏈或非支鏈基團，例如伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、伸庚基、伸辛基、伸癸基或伸十二烷基。例如，R₂之較佳定義為C₂-C₁₀伸烷基(特定言之C₂-C₈伸烷基)。例如，R₂之特佳定義為C₄-C₈伸烷基，特定言之C₄-C₆伸烷基(例如伸己基)。

間雜氧或硫之C₄-C₁₂伸烷基可間雜一或多次，且為例如-CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₂O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₃O-CH₂-、-CH₂-(O-CH₂CH₂-)₄O-CH₂-、-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-。例如，R₂之較佳定義為間雜氧或硫之C₄-C₁₀伸烷基，特定言之間雜氧或硫之C₄-C₈伸烷基，例如間雜氧或硫之C₄-C₆伸烷基。R₂之特佳含義為-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-或-CH₂CH₂-S-CH₂CH₂-。

具有4至10個碳原子之烷四基為：例如， $\text{—CH}_2\text{—}\overset{\text{CH}_2\text{—}}{\underset{\text{CH}_2\text{—}}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—}$ (異戊四醇基)、 $\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 、 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 或 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}\overset{|}{\text{CH}}\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 。異戊四醇基為較佳。

組分(c)亦可包括式I之不同位阻酚之混合物。

適用之組合物包括彼等包含至少一式I化合物作為組分

(c)者，其中，若 n 為 1，則 R_2 為 C_1 - C_{20} 烷基。

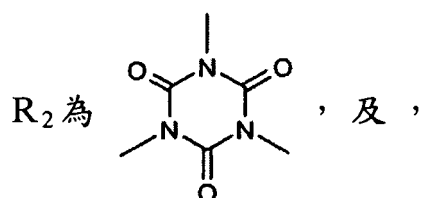
較佳為包含至少一式 I 化合物作為組分 (c) 之組合物，其中：

若 n 為 2，

則 R_2 為 C_2 - C_8 伸烷基、間雜氧或硫之 C_4 - C_8 伸烷基；或若 Y 為 $-NH-$ ，則 R_2 另外為直接鍵；及，

若 n 為 3，

則 X 為亞甲基，



若 n 為 4，

則 R_2 為 C_4 - C_8 烷四基。

同樣較佳為包含至少一式 I 化合物作為組分 (c) 之組合物，其中：

R_1 為甲基或第三丁基，

n 為 1、2、3 或 4，

X 為亞甲基或 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，

Y 為氫或 $-NH-$ ；及，

若 n 為 1，

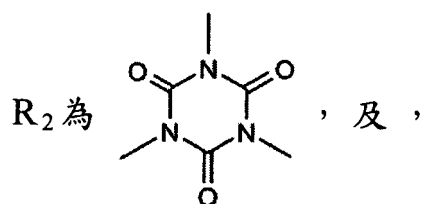
則 R_2 為 C_{14} - C_{18} 烷基；及

若 n 為 2，

則 R_2 為 C_4 - C_6 伸烷基，或為間雜氧之 C_4 - C_6 伸烷基；及，

若 n 為 3，

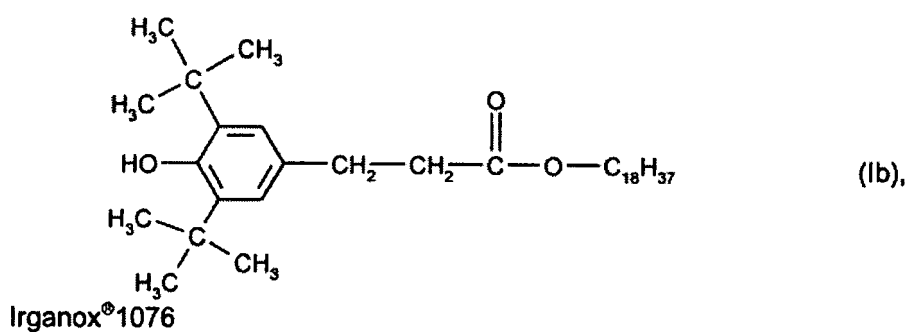
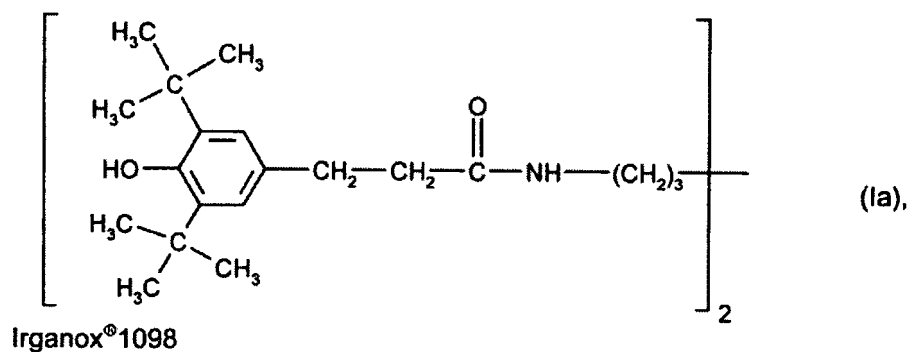
則 X 為亞甲基，

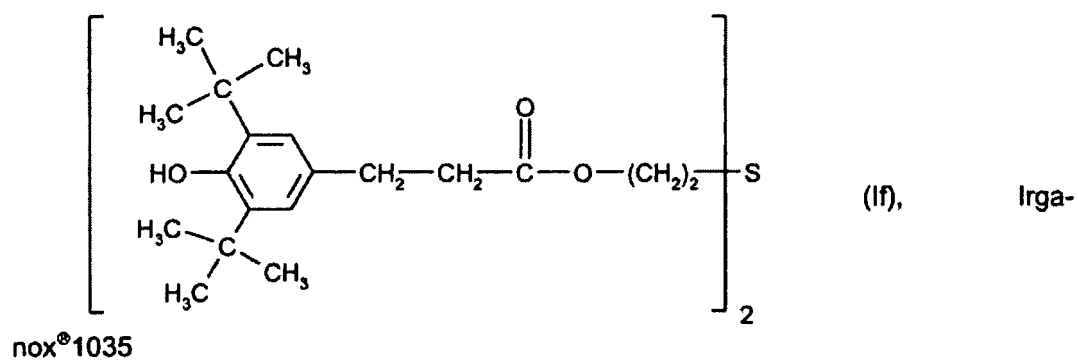
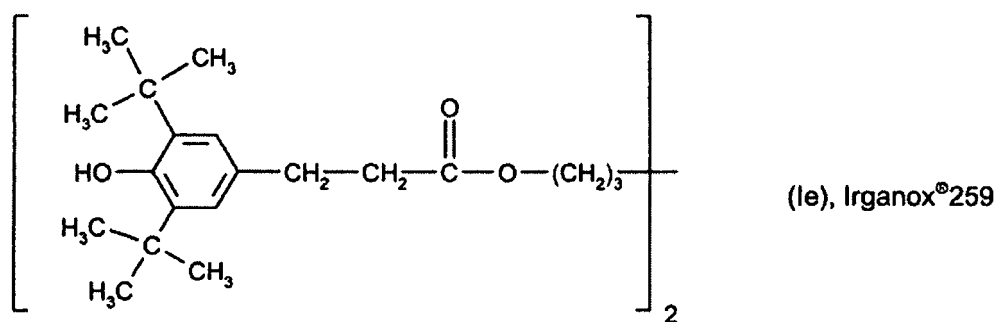
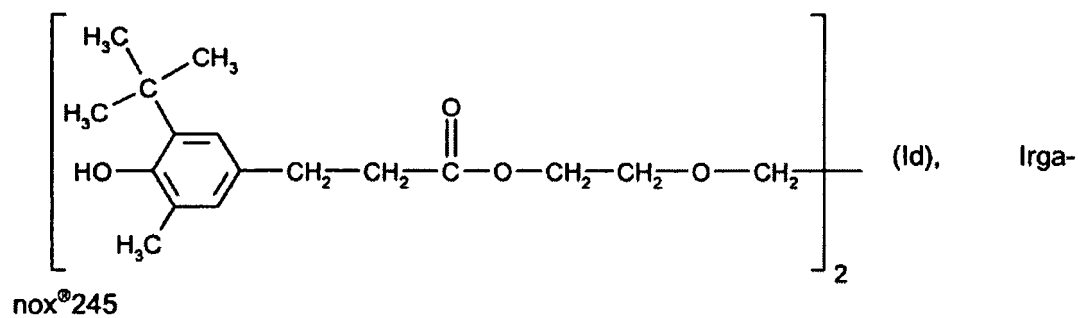
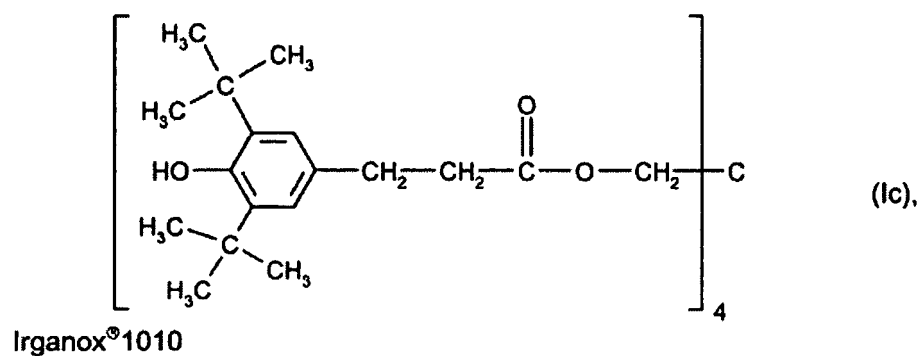


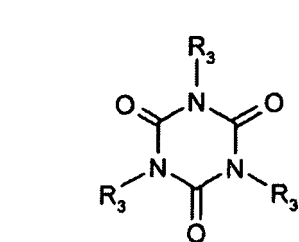
若 n 為 4，

則 R_2 為 C_4 - C_6 烷四基。

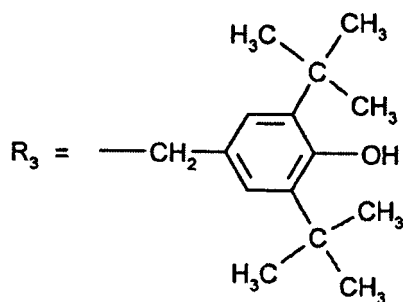
包含至少一式 I 化合物作為組分 (c) 之組合物亦適用，其中，該式 I 化合物為式 Ia 至 Ii 化合物：





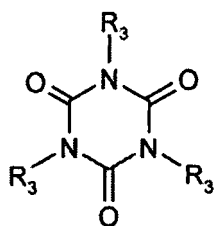


nox®3114

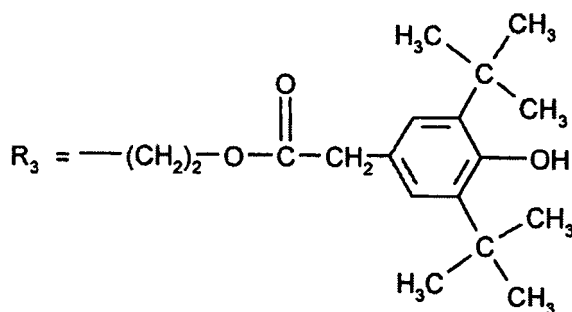


(lg),

Irga-

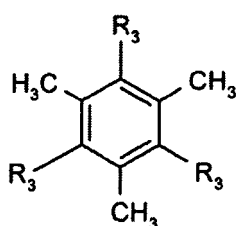


nox®3125.

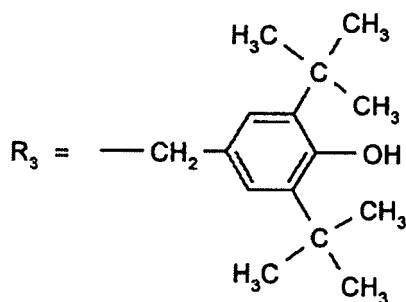


(lh),

Irga-



nox®1330.



(li),

Irga-

Irganox®1098 、 Irganox®1076 、 Irganox®1010 、 Irganox®245 、 Irganox®259 、 Irganox®3114 、 Irganox®1035 、 Irganox®3125 及 Irganox®1330 為 Ciba Inc. 之受保護商品名。

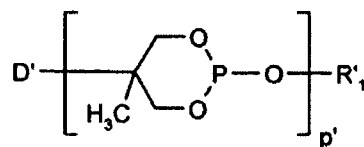
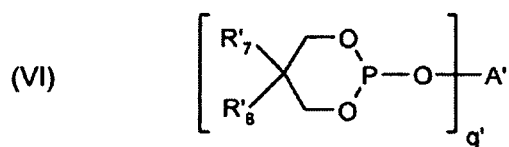
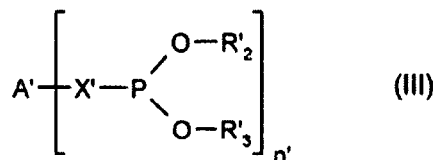
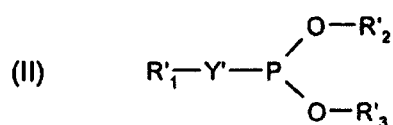
較佳為包含至少一式I化合物作為組分(c)之奈米複合物材料，其中，該式I化合物為式Ia、Ib、Ic或Id化合物，特定言之式Ia、Ib或Ic化合物。

悉知新穎奈米複合物材料之組分(c)及式I化合物且在一些情況下可於市面購得。例如，式I化合物之可行性製法

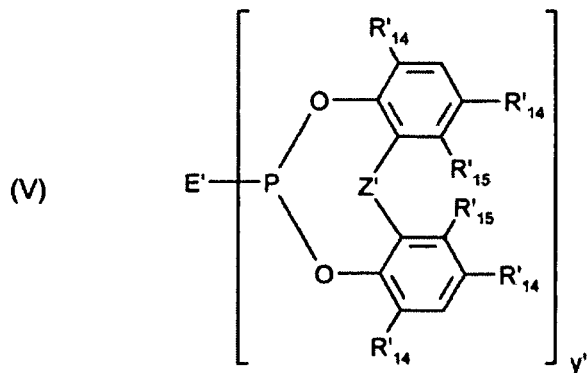
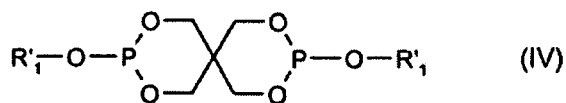
可參見美國專利3,330,859或3,960,928。

包含選自由有機亞磷酸酯或亞膦酸酯組成之群之加工用安定劑作為組分(c)之組合物亦適用。

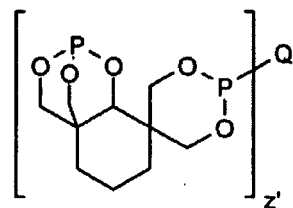
包含至少一選自式II至VIII之有機亞磷酸酯或亞膦酸酯之群之化合物作為組分(c)之組合物尤其適用：



(VII)



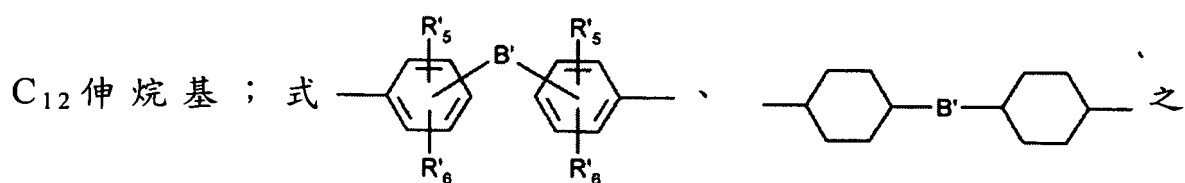
(VIII)



其中指數為整數且

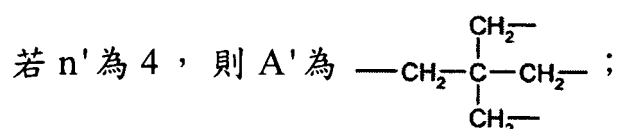
n' 為2、3或4； p' 為1或2； q' 為2或3； r' 為4至12； y' 為1、2或3；且 z' 為1至6；

若 n' 為2，則 A' 為 C_2-C_{18} 伸烷基；間雜氧、硫或 $-NR'_4-$ 之 C_2-



基團或伸苯基；

若 n' 為 3，則 A' 為式 $-C_{r'}H_{2r'-1}-$ 之基團；



若 n' 為 2，則 A'' 具有 A' 之含義；

B' 為直接鍵、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CHR}'_4-$ 、 $-\text{CR}'_1\text{R}'_4-$ 、硫或 C_5-C_7 環亞烷基，或為於位置 3、4 及 / 或 5 經 1 至 4 個 C_1-C_4 烷基取代之環亞己基；

若 p' 為 1，則 D' 為甲基，且若 p' 為 2，則為 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ ；

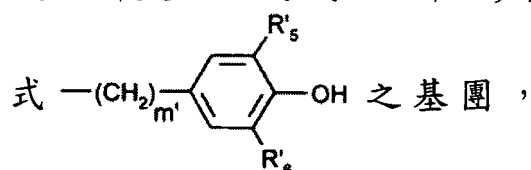
若 y' 為 1，則 E' 為 C_1-C_{18} 烷基、 $-\text{OR}'_1$ 或鹵素；

若 y 為 2，則 E' 為 $-\text{O}-A''-\text{O}-$ ，

若 y 為 3，則 E' 為式 $\text{R}'_4\text{C}(\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 或 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_3$ 之基團；

Q' 為至少 z' -價醇或酚之基團，此基團經氧原子連接至磷原子；

R'_1 、 R'_2 及 R'_3 彼此獨立地係未經取代或為經鹵素、 $-\text{COOR}'_4$ 、 $-\text{CN}-$ 或 $-\text{CONR}'_4\text{R}'_4-$ 取代之 C_1-C_{18} 烷基；間雜氧、硫或 $-\text{NR}'_4-$ 之 C_2-C_{18} 烷基； C_7-C_9 苯烷基； C_5-C_{12} 環烷基、苯基或萘基；經鹵素、1 至 3 個總計具有 1 至 18 個碳原子之烷基或烷氧基取代或經 C_7-C_9 苯烷基取代之萘基或苯基；或為



其中 m' 為 3 至 6 之整數；

R'_4 為氫、 C_1 - C_{18} 烷基、 C_5 - C_{12} 環烷基或 C_7 - C_9 苯烷基，

R'_5 與 R'_6 彼此獨立地為氫、 C_1 - C_8 烷基或 C_5 - C_6 環烷基，

若 q' 為 2，則 R'_7 與 R'_8 彼此獨立地為 C_1 - C_4 烷基或共同為 2,3-去氫伸戊基；及

若 q' 為 3，則 R'_7 與 R'_8 為甲基；

R'_{14} 為氫、 C_1 - C_9 烷基或環己基，

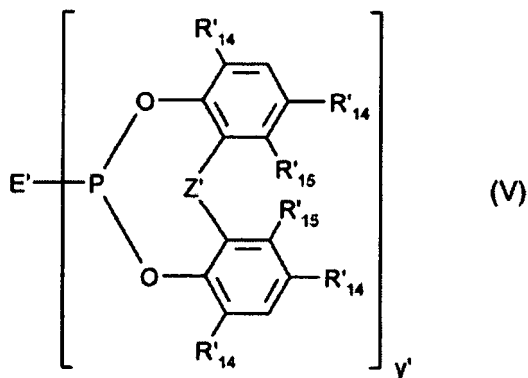
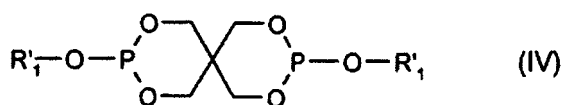
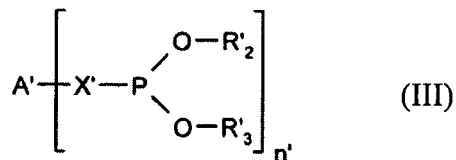
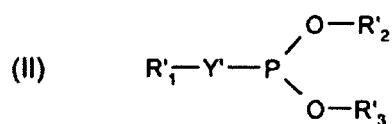
R'_{15} 為氫或甲基，且若出現兩個或多個基團 R'_{14} 及 R'_{15} ，該等基團可相同或不同，

X' 與 Y' 各為直接鍵或氧，

Z' 為直接鍵、亞甲基、 $-C(R'_{16})_2-$ 或硫，及

R'_{16} 為 C_1 - C_8 烷基。

較佳地，加工用安定劑(組分 c)) 為式 II、III、IV 或 V 之化合物：



其中

n' 為 2 及 y' 為 1、2 或 3；

A' 為 C_2-C_{18} 伸烷基、對-伸苯基或對-伸聯苯基，

若 y' 為 1，則 E' 為 C_1-C_{18} 烷基、 $-OR'_1$ 或 氟；

若 y' 為 2，則 E' 為 對-伸聯苯基，

若 y' 為 3，則 E' 為 $N(CH_2CH_2O-)_3$ ，

R'_1 、 R'_2 及 R'_3 彼此獨立地為 C_1-C_{18} 烷基、 C_7-C_9 苯烷基、環己基、苯基、或經 1 至 3 個總計具有 1 至 18 個碳原子之烷基取代之苯基；

R'_{14} 為 氫或 C_1-C_9 烷基，

R'_{15} 為 氫或 甲基；

X' 為 直接鍵，

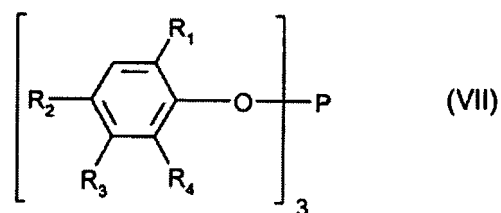
Y' 為 氧，

Z' 為 直接鍵或 $-CH(R'_{16})-$ ，及

R'_{16} 為 C_1-C_4 烷基。

尤佳為包含式 II、III 或 V 之亞磷酸酯或亞膦酸酯作為組分(c)之奈米複合物材料。

特佳為包含至少一式 VII 化合物作為組分(c)之奈米複合物材料：



其中

R_1 與 R_2 彼此獨立地為氫、 C_1 - C_8 烷基、環己基或苯基，及
 R_3 與 R_4 彼此獨立地為氫或 C_1 - C_4 烷基。

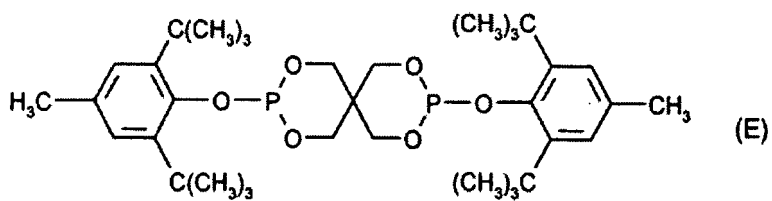
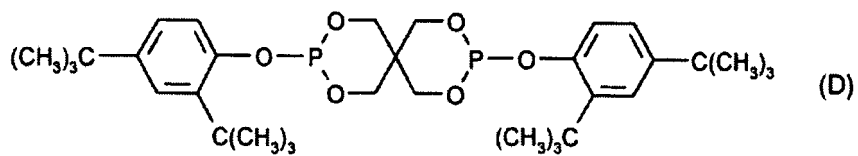
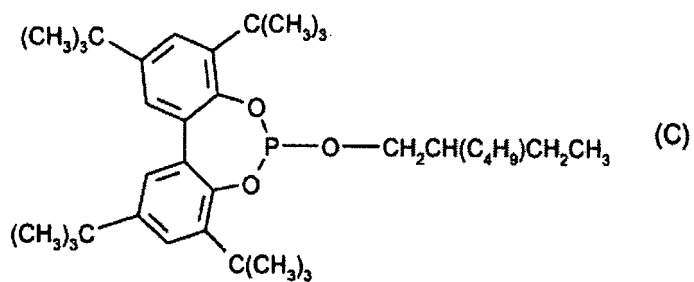
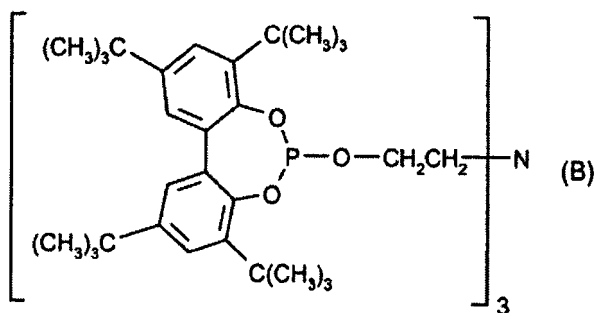
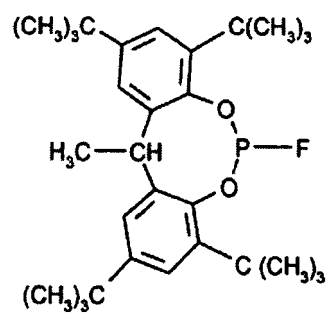
以下化合物為尤其適宜作為組合物中之組分(c)之有機亞
 磷酸酯及亞膦酸酯之實例。

三苯基亞磷酸酯、二苯基烷基亞磷酸酯、苯基二烷基亞
 磷酸酯、叁(壬基苯基)亞磷酸酯、三月桂基亞磷酸酯、三-
 十八烷基亞磷酸酯、二硬脂基異戊四醇二亞磷酸酯、叁
 (2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos[®] 168, Ciba
 Specialty Chemicals Inc.)、二異癸基異戊四醇二亞磷酸
 酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯(式D)、
 雙(2,6-二-第三丁基-4-甲苯基)異戊四醇二亞磷酸酯(式
 E)、雙異癸氧基異戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁
 基-4-甲苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4,6-三-第三丁基
 苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂基山梨糖醇三亞磷酸
 酯、肆(2,4-二-第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基二亞膦酸酯
 (Irgafos[®] P-EPQ, Ciba Specialty Chemicals Inc., 式H)、6-
 異辛氧基-2,4,8,10-四-第三丁基-12H-二苯并[d,g]-1,3,2-二
 氧雜磷呔(式C)、6-氟-2,4,8,10-四-第三丁基-12-甲基二苯
 并[d,g]-1,3,2-二氧雜磷呔(式A)、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲
 苯基)亞磷酸甲酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)亞磷酸
 乙酯(式G)。

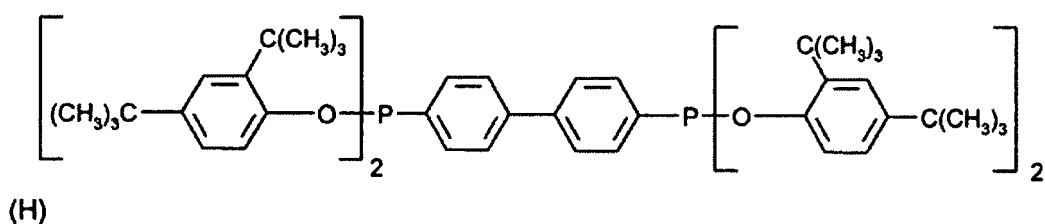
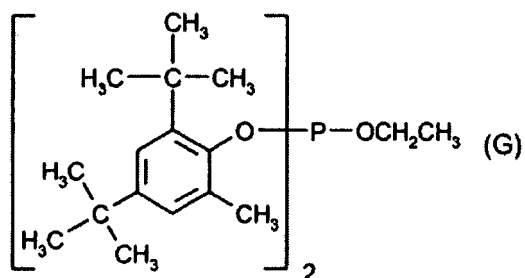
尤佳使用以下亞磷酸酯及亞膦酸酯：

叁(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯(Irgafos[®] 168, Ciba
 Specialty Chemicals Inc.)、叁(壬基苯基)亞磷酸酯、

(A)



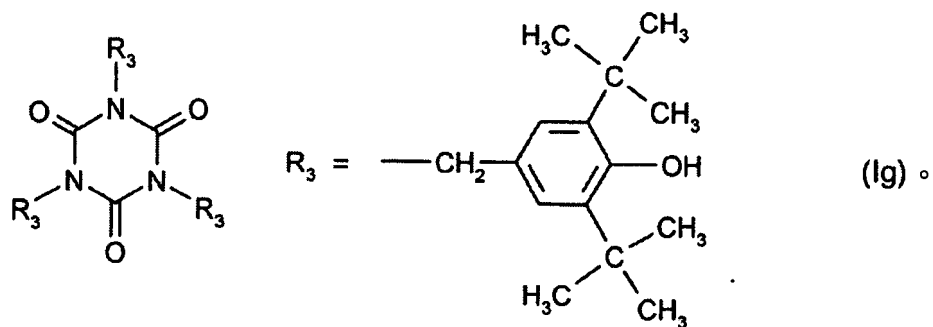
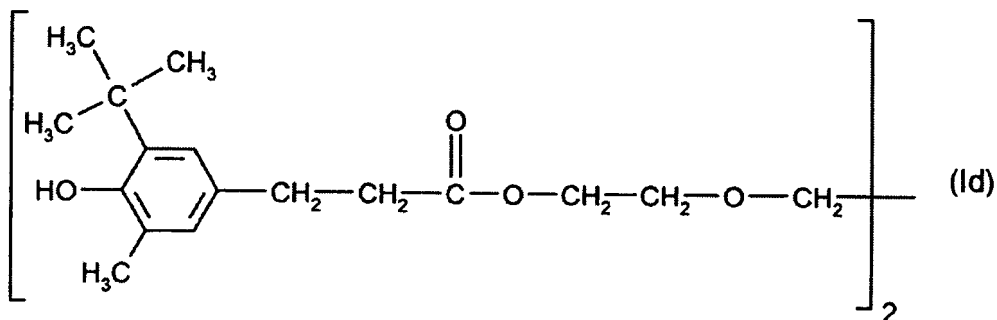
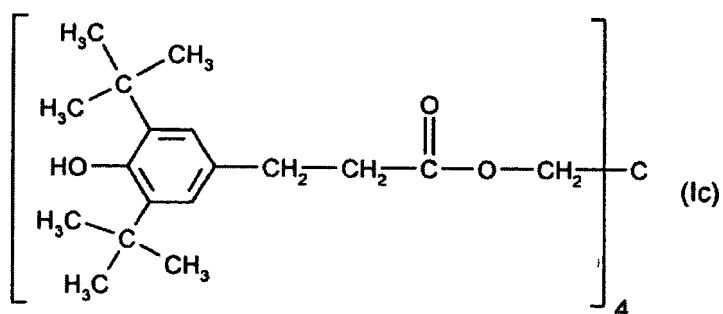
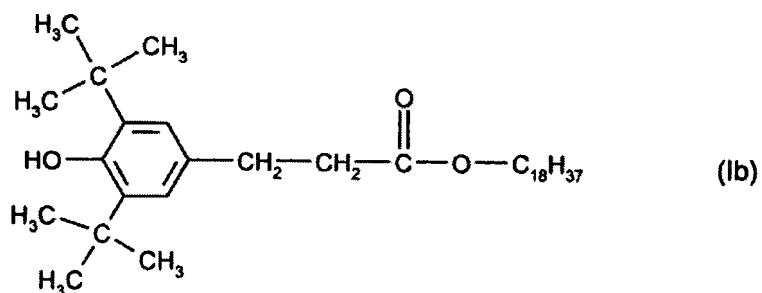
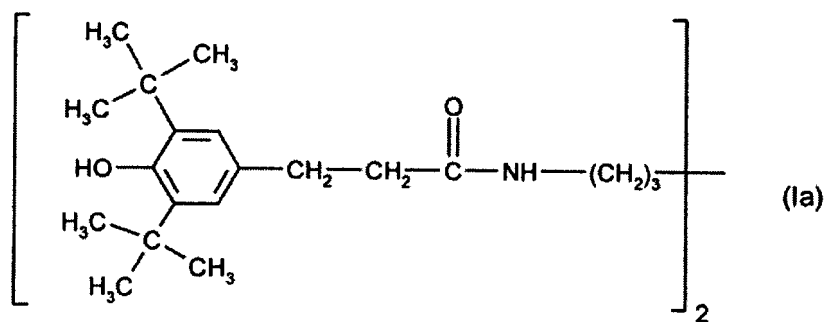
(F)



特佳為參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯 [Irgafos® 168, Ciba Inc.]、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)亞磷酸乙酯 [Irgafos® 38, Ciba Inc., 式(G)]、雙(2,4-二-第三丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯 [Irgafos® 126, Ciba Inc., 式(D)] 或肆(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-伸聯苯基二亞膦酸酯 [Irgafos® P-EPQ, Ciba Inc., 式(H)]。

以上提及之有機亞磷酸酯及亞膦酸酯為習知之化合物；其中一些可於市面購得。

組分(c)為參(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)亞磷酸乙酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、肆(2,4-二-第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基二亞膦酸酯、及/或式Ia、Ib、Ic、Id或Ig化合物之組合物係特別適用：



組分d)為重複單元為含環氧官能基之(甲基)丙烯酸衍生物、不含官能基之苯乙烯衍生物及/或不含官能基之(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物。術語(甲基)丙烯酸衍生物包括丙烯酸及甲基丙烯酸之游離酸、酯及鹽。典型的酯為甲酯、乙酯、丙酯、丁酯、戊酯或己酯。典型的鹽為各自酸之鈉鹽、鉀鹽或鋅鹽。

術語含環氧官能基之(甲基)丙烯酸衍生物包括丙烯酸及甲基丙烯酸之任何環氧化衍生物。一般，其等為各自酸之環氧化酯，諸如丙烯酸縮水甘油酯及甲基丙烯酸縮水甘油酯。

例如，不含官能基之苯乙烯衍生物為苯乙烯、甲基苯乙烯或十二烷基苯乙烯。

較佳地，共聚物(組分(d))為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯之共聚物，且(甲基)丙烯酸縮水甘油酯大於單體混合物重量之5重量%。

以上提及之共聚物為商業條目且例如，以商品名「Joncryl」(RTM)(特定言之Joncryl 4300、4370、4368、4380及4385)獲自BASF SE。

(甲基)丙烯酸縮水甘油酯量例如為單體混合物重量之5至50%(諸如10至30%)。

較佳地，填充物(組分b))係以合成聚合物(組分a))重量之0.1至60%，特定言之0.1至20%(例如1至10%)的量存於組合物中。

較佳地，酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑(組分c))係以

合成聚合物(組分a))重量之0.01至5%，特定言之0.05至5%(例如0.02至2%)的量存於組合物中。

在酚系抗氧化劑及加工用安定劑皆存於組合物中之情況下，以上所示量表示兩者之總和。一般，酚系抗氧化劑與加工用安定劑之重量比為1：10至10：1，較佳為1：5至5：1。

較佳地，共聚物(組分d))係以合成聚合物(組分a))重量之0.01至5%，特定言之0.05至5%(例如0.1至5%)的量存於組合物中。

組分c)與組分d)之重量比一般為1：10至10：1，較佳為1：5至5：1。

例如，除了組分(a)、(b)、(c)及(d)之外，組合物可另外包含選自由以下組成之群之其他添加劑：奈米複合物之改質劑、相容劑、光安定劑、分散劑或溶劑化試劑、顏料、染料、可塑劑及/或增韌劑。此等其他添加劑之實例於EP 1 592 741中給出。

例如，其他添加劑係以相對於待安定之合成聚合物之總重量之0.01至10%之濃度添加。

藉由悉知方法將組分(b)、(c)及(d)及若需要之其他添加劑併入合成聚合物中，例如在成型之前或期間，或藉由將溶解或分散之化合物施用於合成聚合物，若適宜，隨後緩慢蒸發溶劑。組分(b)、(c)及(d)亦可呈包含其等之母料或濃縮物的形式添加於待安定之合成聚合物中，例如以2.5至25重量%之濃度。此外，最佳在與其他成份之任何混合

或配合步驟之前，如此般添加共聚物d，溶解或分散於填充物b中。在此情況下，獲得塗覆有共聚物d之填充物。在一特定實施例中，此經塗覆之填充物係用作組分b+d。

因此，本發明之另一態樣為呈母料形式之上述組合物，其包含

量為組分(a)重量之0.03至90%之組分(b)、

量為組分(a)重量之0.03至15%之組分(c)、及

量為組分(a)重量之0.03至15%之組分(d)。

本發明之另一態樣為一種安定熱塑性聚合物以抗氧化、抗熱或光引發之降解之方法，其包括併入上述至少一組分(b)、(c)及(d)或施加至該材料。

本發明之又一態樣為一種以上述組分(b)、(c)及(d)之混合物作為熱塑性聚合物之安定劑混合物以抗氧化、抗熱或光引發之降解上之用途。

以上所示定義及優先權係平等地應用於本發明之所有態樣。

【實施方式】

以下實例說明本發明。

實例

在高速混合器中，使聚丙烯粉末(Profax PH 350，Basell Polyolefins，Germany)與5% Nanofil 15(二硬脂基二甲基氯化銨改質之奈米分散層狀矽酸鹽黏土，供應商：Rockwood Clay Additives，Germany)、15% Polybond 3200(馬來酸酐接枝之聚丙烯，供應商：Chemtura，UK)及

表1中所示添加劑均勻地混合。此混合物在雙螺桿擠壓機 Coperion ZSK 25 中於最高 200℃ 之溫度下進行擠壓。在水流式粒化及乾燥之後，於 235℃ (Arburg 320 S) 下，使所得顆粒射出成型為試件以根據 ISO 8256(TIS) 評價拉伸衝擊強度及根據 ASTM D 3895-80 於 190℃ 下評價氧化誘導時間 (OIT)。

添加劑：

Irganox B 225(RTM) 為 Irganox 1010(RTM) 與 Irgafos 168(RTM) 之 1：1 摻合物，獲自 Ciba Inc.。

Joncryl ADR 4368(RTM) 為含甲基丙烯酸縮水甘油酯之苯乙烯-丙烯酸酯共聚物，獲自 BASF SE。

表 1：

編號	I.B 225[%]	Joncryl ADR 4368[%]	OIT[s]	TIS[KJ/m ²]
對照1	0.2	-	13.3	128
對照2	0.5	-	30.3	
本發明1	0.2	0.3	19.9	
本發明2	0.2	1.0	21.8	
本發明3	0.5	0.3	61.5	128
本發明4	0.5	1.0	82.4	132
本發明5	0.5	2.0	96.6	178

本發明組合物顯示改良之熱安定性(OIT值較高)及改良之機械性質。

發明專利說明書

(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： 99141769

※申請日：

99.12.1

※IPC 分類：C08L; C08K C08L 13/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

供充填聚合物及奈米複合物使用之安定劑組合物

STABILIZER COMPOSITION FOR FILLED POLYMERS AND
NANOCOMPOSITES

二、中文發明摘要：

本發明係關於一種包含連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑之安定劑組合物及一種充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)。本發明之其他態樣為一種利用連同選定之(甲基)丙烯酸縮水甘油酯共聚物之酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)之方法及以該組合物於安定充填熱塑性聚合物(特定言之奈米複合物)上之用途。

三、英文發明摘要：

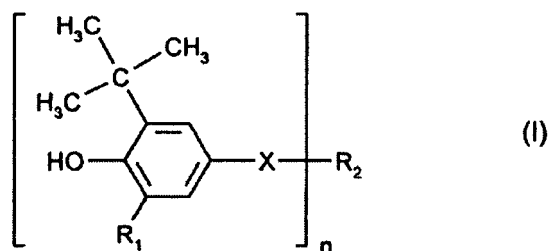
The present invention relates to a stabilizer composition comprising a phenolic antioxidant and/or a processing stabilizer together with selected glycidyl(meth)acrylate copolymers and a filled thermoplastic polymer, in particular a nanocomposite. Further aspects of the invention are a process for the stabilization of filled thermoplastic polymers, in particular nanocomposites with a phenolic antioxidant and/or a processing stabilizer together with selected glycidyl(meth)acrylate copolymers and the use of such a composition for the stabilization of filled thermoplastic polymers, in particular nanocomposites.

七、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含：
 - a) 熱塑性聚合物，
 - b) 填充物，
 - c) 酚系抗氧化劑及/或加工用安定劑，及
 - d) 重複單元為含環氧官能基之(甲基)丙烯酸衍生物、不含官能基之苯乙烯衍生物及/或不含官能基之(甲基)丙烯酸衍生物之共聚物。
2. 如請求項1之組合物，其中該熱塑性聚合物(組分a))為聚烯烴、聚苯乙烯、聚醯胺或聚酯。
3. 如請求項2之組合物，其中該熱塑性聚合物(組分a))為聚丙烯或聚乙烯。
4. 如前述請求項中任一項之組合物，其中該填充物(組分b))係無機填充物且選自由以下組成之群：碳酸鈣、滑石、高嶺土、矽灰石、碳酸鎂、白雲石、硫酸鈣、硫酸鋇、矽石、氫氧化鋁、氫氧化鎂、雲母、黏土及天然或合成頁矽酸鹽。
5. 如請求項1之組合物，其中該填充物之表面積為至少3 m²/g，更佳為5 m²/g，最佳為10 m²/g(經液氮吸附(B.E.T.法)測得)。
6. 如前述請求項中任一項之組合物，其中該填充物(組分b))為蒙脫石、膨潤石、貝得石(beidelite)、雲母、鋰蒙脫石、皂石、綠脫石、鋅蒙脫石、蛭石、伊利石(ledikite)、麥煙矽鈉石(magadite)、水矽鈉石

(kenyaite)、矽鎂石、鉻膨潤石或其混合物奈米顆粒。

7. 如請求項5或6之組合物，其中該填充物(組分b))係經鉍或磷化合物改質。
8. 如請求項1之組合物，其中該酚系抗氧化劑(組分c))為式I化合物：



其中

R₁ 為 C₁-C₄ 烷基，

n 為 1、2、3 或 4，

X為亞甲基、 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{Y}-$ 或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，

Y為氫或-NH-；及

若 n 為 1，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R₂，及

R₂為C₁-C₂₅烷基；及

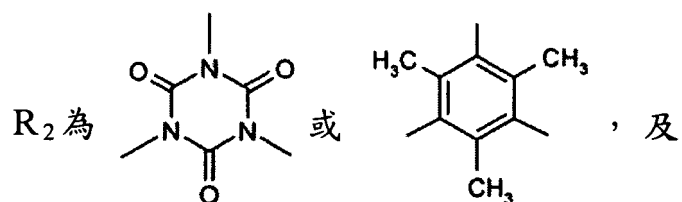
若 n 為 2，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R₂，及

R₂為C₂-C₁₂伸烷基、間雜氧或硫之C₄-C₁₂伸烷基；或若Y為-NH-，則R₂另外為直接鍵；及

若 n 為 3，

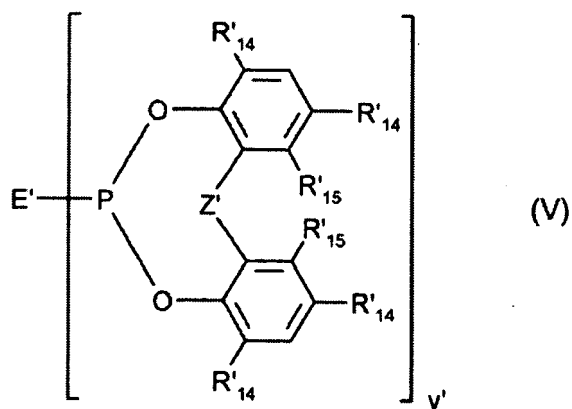
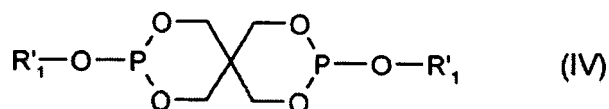
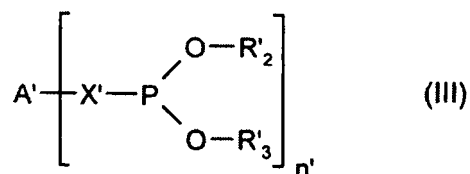
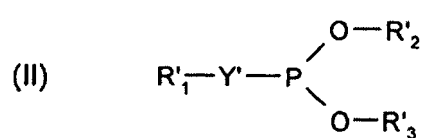
則 X 為亞甲基或 $-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ，其中該伸乙基連接 R_2 ，及



若 n 為 4，

則 X 為 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Y}-$ ，其中 Y 連接 R_2 ，及 R_2 為 C_4 - C_{10} 烷四基。

9. 如請求項 1 之組合物，其中該加工用安定劑(組分 c))為式 II、III、IV 或 V 之化合物：



其中

n' 為 2 及 y' 為 1、2 或 3；

A'為C₂-C₁₈伸烷基、對-伸苯基或對-伸聯苯基，

若y'為1，則E'為C₁-C₁₈烷基、-OR'₁或氟；

若y'為2，則E'為對-伸聯苯基，

若y'為3，則E'為N(CH₂CH₂O-)₃，

R'₁、R'₂及R'₃彼此獨立地為C₁-C₁₈烷基、C₇-C₉苯基烷基、環己基、苯基、或經1至3個總計具有1至18個碳原子之烷基取代之苯基；

R'₁₄為氫或C₁-C₉烷基，

R'₁₅為氫或甲基；

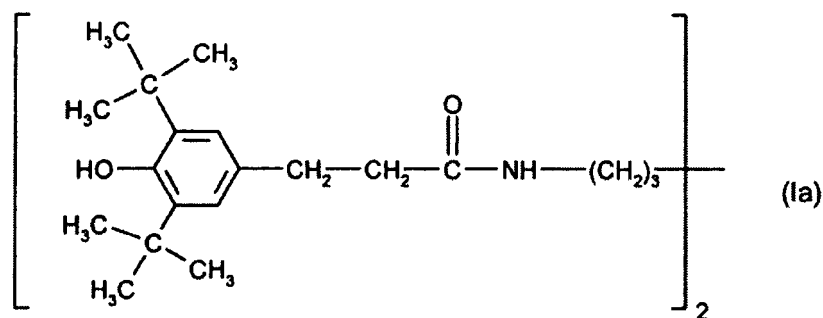
X'為直接鍵，

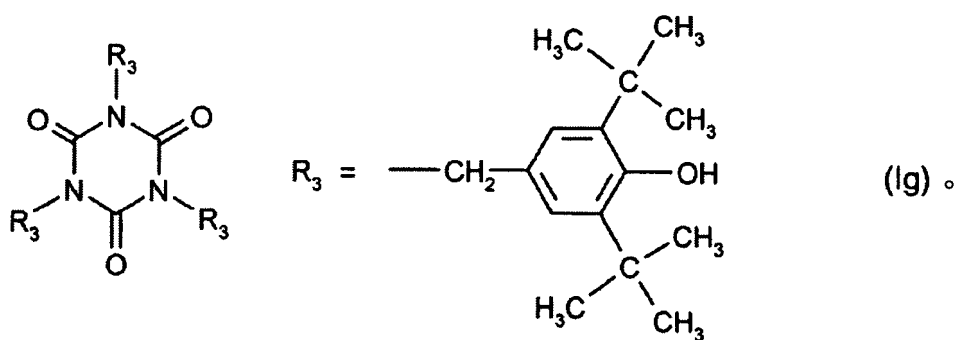
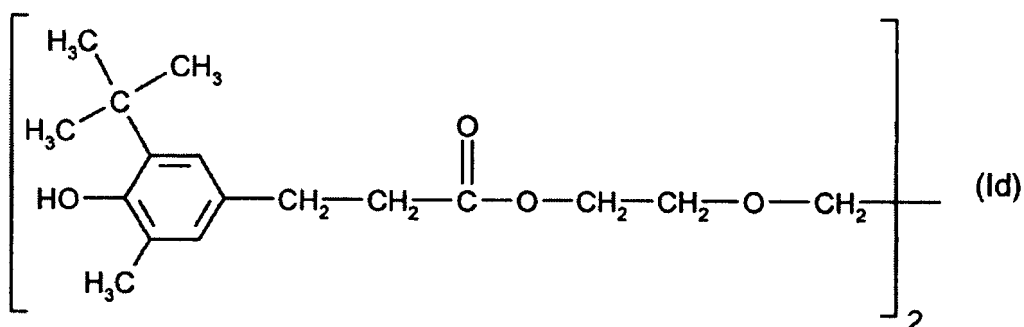
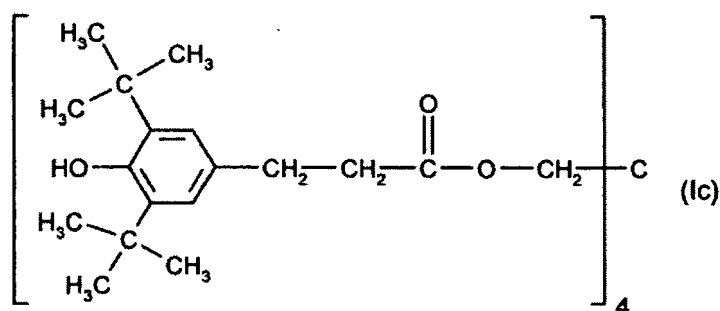
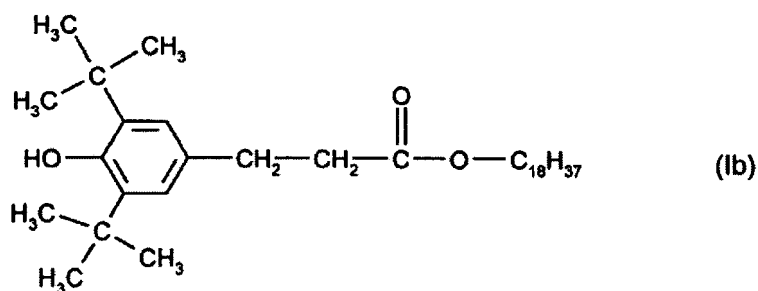
Y'為氧，

Z'為直接鍵或-CH(R'₁₆)-，及

R'₁₆為C₁-C₄烷基。

10. 如前述請求項中任一項之組合物，其中該組分c)為叁(2,4-二-第三丁基苯基)亞磷酸酯、雙(2,4-二-第三丁基-6-甲苯基)亞磷酸乙酯、雙(2,4-二-第三丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、肆(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'-伸聯苯基二亞磷酸酯、及/或式Ia、Ib、Ic、Id或Ig之化合物：





11. 如請求項1之組合物，其中該共聚物(組分(d))為(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、苯乙烯、丙烯酸丁酯及甲基丙烯酸甲酯之共聚物，且(甲基)丙烯酸縮水甘油酯大於單體混合物重量之5重量%。

12. 如請求項1之組合物，除了組分(a)、(b)、(c)及(d)之外，其另外包含選自由以下組成之群之其他添加劑：奈米複合物之改質劑、相容劑、光安定劑、分散劑或溶劑化試劑、顏料、染料、可塑劑及/或增韌劑。
13. 如請求項1之呈母料形式之組合物，其包含
量為組分(a)重量之0.03至90%之組分(b)、
量為組分(a)重量之0.03至15%之組分(c)、及
量為組分(a)重量之0.03至15%之組分(d)。
14. 一種用於安定熱塑性聚合物以抗氧化、抗熱或光引發之降解之方法，其包括將如請求項1之至少一組分(b)、(c)及(d)併入或施加至該材料。
15. 一種以如請求項1之組分(b)、(c)及(d)之混合物作為熱塑性聚合物之安定劑混合物以抗氧化、抗熱或光引發之降解上之用途。

四、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：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)