

公告本

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：96116480

※ 申請日期：96.5.09

※IPC 分類：C08K ^{5/24} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C08K ^{15/32} (2006.01)

作為穩定劑之液體亞磷酸酯摻合物

LIQUID PHOSPHITE BLENDS AS STABILIZERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商科聚亞公司

CHEMTURA CORPORATION

代表人：(中文/英文)

貝瑞 J 夏曼

SHAINMAN, BARRY J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國康乃迪克州米都伯瑞市班森路199號

LEGAL DEPARTMENT 199 BENSON ROAD MIDDLEBURY, CT

06749, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 邁可 E 蓋本
GELBIN, MICHAEL E.
2. 莫里斯 包爾
POWER, MAURICE
3. 強納森 S 希爾
HILL, JONATHAN S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.
2. 英國 U.K.
3. 英國 U.K.

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. 美國；2006年06月20日；60/815,819

2. 美國；2007年04月16日；11/787,531

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】

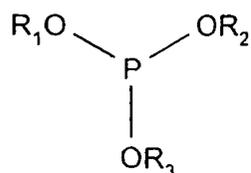
國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

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。

五、中文發明摘要：

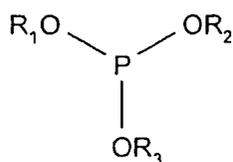
本發明揭示一種包含至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯之摻合物的組合物：



其中 R₁、R₂及 R₃為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。該等組合物適用於穩定熱塑性樹脂及彈性體。

六、英文發明摘要：

A composition is disclosed that comprises a blend of at least two different phosphites of the structure



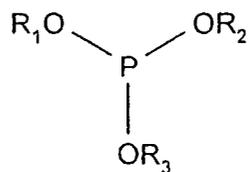
wherein R₁, R₂, and R₃ are independently selected alkylated aryl groups and wherein said blend is a liquid at ambient conditions. The compositions are useful for stabilizing thermoplastic resins and elastomers.

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：



九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於用於聚合樹脂組合物之新穎亞磷酸酯抗氧化劑混合物。本發明亦係關於包含該等新穎亞磷酸酯抗氧化劑液體混合物之穩定化樹脂組合物及穩定劑濃縮物。

【先前技術】

有機亞磷酸酯(phosphite)(亦稱亞磷酸酯(phosphorous acid ester))在此項技術中已知作為聚烯烴、聚氯乙烯及彈性體之二級抗氧化劑。該等已知亞磷酸酯之實例在H. Zweifel(編)Plastics Additives Handbook, 第五版, Hanser Publishers, Munich 2000中給出。最廣泛使用之有機亞磷酸酯之一為亞磷酸參壬基苯酯(TNPP), 其在室溫下為液體。然而, 由於壬基酚之所謂動情性(estrogenicity), 因此需要替換TNPP。此外, 由於TNPP在周圍條件下為液體, 因此需要以在周圍條件下亦為液體之亞磷酸酯將其替換。

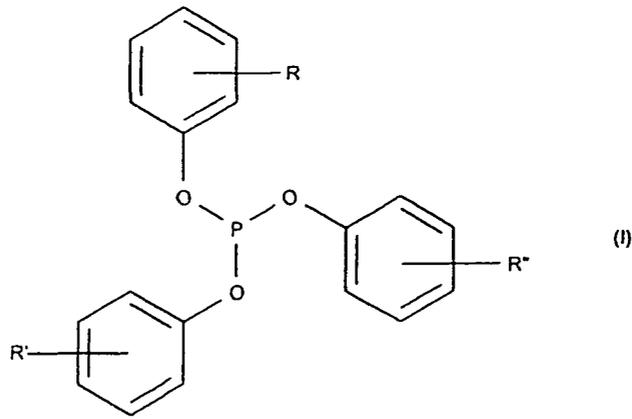
此項技術中已知液體與固體亞磷酸酯穩定劑摻合物。

美國專利第3,948,801號揭示包含至少一種亞磷酸三芳酯、亞磷酸三烷酯或其混合物及至少一種改質木質素之穩定組合物, 該亞磷酸酯與改質木質素之重量比為97/3至10/90。改質木質素係藉由在親核試劑存在下對木質素進行熱處理, 以使得一部分原始愈創木基結構經由去甲基反應轉化為兒茶酚而產生。據稱藉由在彈性體中添加每100份彈性體0.01至5.0重量份之穩定組合物可保護其免受大氣降解。

美國公開專利申請案第2003/0001136號及美國專利第6,824,711號揭示包含至少一種選自由亞磷酸芳酯、亞磷酸烷酯、亞磷酸芳/烷酯、雙酚-A亞磷酸酯、二烷二醇亞磷酸酯及聚二烷二醇亞磷酸酯、異戊四醇亞磷酸酯、對枯基酚亞磷酸酯及其摻合物組成之群的亞磷酸酯及每100份樹脂約50 ppm至800 ppm(包括50 ppm及800 ppm)鋅的液體聚合物添加劑組合物。該穩定劑係用作含有毒性金屬之抗氧化劑穩定劑添加劑的完全或部分替代物。

美國公開專利申請案第2004/0183054號揭示包含選自由亞磷酸芳酯、亞磷酸烷酯、亞磷酸芳/烷酯、雙酚-A亞磷酸酯、二烷二醇亞磷酸酯及聚二烷二醇亞磷酸酯、異戊四醇亞磷酸酯、對枯基酚亞磷酸酯組成之群的亞磷酸酯與每100份樹脂50 ppm至800 ppm(包括50 ppm及800 ppm)鋅之摻合物的液體聚合物添加劑組合物。該穩定劑係用作含有毒性金屬之抗氧化劑穩定劑添加劑的完全或部分替代物。

美國公開專利申請案第2007/0021537號揭示一種用於穩定聚烯烴組合物以對抗熔融處理、加熱老化及暴露於天然氣之燃燒產物之有害效應的方法，該方法包含在聚烯烴中併入或應用有效穩定量之式I之亞磷酸參-(單烷基)苯酯：



或式I亞磷酸酯之混合物，其中每一R相同或不同且為具有1至8個碳原子之直鏈或支鏈烷基，且其中該亞磷酸酯或亞磷酸酯混合物在25°C及1大氣壓下呈液態。本發明亦揭示一種包含聚烯烴及本發明之亞磷酸酯或亞磷酸酯混合物以及某些亞磷酸參-(單烷基)苯酯混合物的穩定化組合物。據稱此等液體亞磷酸酯穩定劑尤其與低密度聚乙烯相容。

CA 2,464,551揭示用於聚乙烯膜之無酚穩定化作用的個別固體亞磷酸酯組份之固體混合物。

CZ 280072揭示作為丙烯聚合物之穩定劑的亞磷酸酯與亞磷酸二酯之混合物。

DE 90-4,001,397揭示作為聚合物之熱穩定劑之亞磷酸二酯及亞磷酸酯。

JP 05202236揭示據稱適用於產生耐熱性聚烯烴組合物之包含亞磷酸酯及亞磷酸二酯之摻合物。

JP 59030842揭示據稱適用於穩定聚烯烴組合物之包含固體亞磷酸酯之固體亞磷酸酯摻合物。

RO 112871揭示式 $(RR^1R^2C_6H_2O)_3P$ (其中R、 R^1 、 $R^2=CMe_2Ph$ ；或 $R=H$ ， R^1 、 $R^2=CMe_2Ph$ ；或 $R=R^1=H$ ， $R^2=$

CMe₂Ph)之化合物，其呈酚與單芳基烷基化酚、二芳基烷基化酚及三芳基烷基化酚之三磷酸酯之混合物形式，其係由含有4±0.3% P及0.5% Cl，且折射率為1.5992且密度為1.1400 g/cm³之流動黃色液體組成，據稱其適用作聚合物及彈性體之穩定劑(無資料)。該混合物係藉由在無溶劑或催化劑下，在無水條件下，於25-40°C下，PCl₃與酚及單芳基烷基化酚、二芳基烷基化酚及三芳基烷基化酚之混合物(中值分子量為300)以芳基烷基化酚與酚之間1:1-1.5且芳基烷基化酚+酚與PCl₃之間1:0.3-0.4之莫耳比伴隨攪拌歷時0.5-1.5小時酯化，接著逐漸升溫至90-150°C，將溫度維持在150-180°C下2-6小時，藉由在150-180°C下使氮鼓泡通過反應物質歷時2-5小時移除反應中所形成之HCl，且接著藉由在惰性氮氣氛中在10 mm Hg下於175°C下蒸餾移除未反應之起始物質來製備。在給定實例中，將989公克藉由酚與α-甲基苯乙烯之烷基化作用產生之(1-甲基-1-苯基乙基)酚的混合物及475公克酚在攪拌下於25°下熔融，且經1小時逐滴添加383公克PCl₃，之後將混合物逐漸加熱至90°，在90°下保持1小時，接著加熱至150°且在此溫度下保持5小時，其後，藉由在150°下使氮氣鼓泡通過該混合物歷時5小時吹除所形成之HCl，其後藉由在氮氣下在175°及10 mm Hg壓力下蒸餾移除未反應之酚以得到1460公克產物混合物，該產物混合物為含有4.14% P及0.5% Cl，折射率為1.5992且密度為1.1400 g/cm³之黃色液體，其含有2-(α,α-二甲基苄基)酚、4-(α,α-二甲基苄基)酚、2,6-雙(α,α-二甲基苄基)酚

及2,4,6-參(α,α -二甲基苄基)酚之亞磷酸三苯酯及三亞磷酸酯。

WO 02070625揭示作為添加劑組合物之液體亞磷酸酯混合物。

WO 2001/062832揭示將穩定劑添加劑添加至聚合物粒子中以用於旋轉模製。

WO 2001062833揭示適用於添加聚合物粒子之穩定劑添加劑以用於旋轉模製的有機亞磷酸酯與亞磷酸二酯之混合物。

WO 9303092揭示個別固體亞磷酸酯組份之固體混合物作為耐熱性聚酯-聚碳酸酯模製組合物的用途。

上述揭示內容以引用的方式全部併入本文中。

【發明內容】

樹脂應用中仍需要液體亞磷酸酯抗氧化劑。

本發明係關於亞磷酸酯摻合物，較佳為亞磷酸芳酯摻合物，其具有抗氧化特性且在周圍條件(亦即大氣壓及室溫)下以液體物理形態存在。

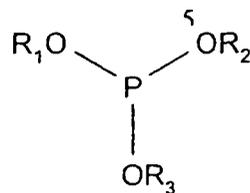
包含新穎液體亞磷酸酯摻合物之個別亞磷酸芳酯組份在室溫下為固體。因此，本發明係關於不顯著及驚人之發現，即當此等固體個別亞磷酸芳酯組份包含本發明之亞磷酸酯摻合物時，該等摻合物在周圍條件下呈液體物理形態。

本發明進一步係關於藉此可藉由三鹵化磷與相應烷基化酚摻合物之直接反應來製備上述液體亞磷酸酯摻合物的方

法。

本發明亦係關於此等液體亞磷酸酯摻合物作為熱塑性樹脂及彈性體之穩定劑/抗氧化劑之用途。

更特定言之，本發明係針對一種包含至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯之摻合物的組合物：

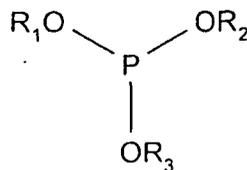


其中R₁、R₂及R₃為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在另一態樣中，本發明係針對一種包含以下各物之穩定化組合物：

(A) 聚合樹脂，及

(B) 穩定化量之至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物：

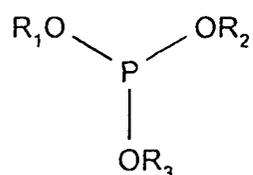


其中R₁、R₂及R₃為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在另一態樣中，本發明係針對一種包含含有以下各物之穩定化組合物之製造物品：

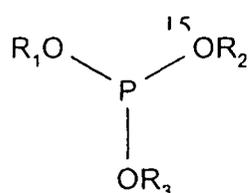
(A) 聚合樹脂，及

(B)穩定化量之至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物：



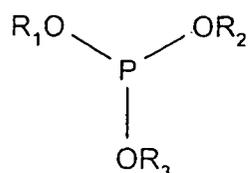
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在又一態樣中，本發明係針對一種穩定熱塑性樹脂或彈性體之方法，該方法包含在該熱塑性樹脂或彈性體中添加穩定化量之至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物之步驟：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在再一態樣中，本發明係針對一種用於合成至少兩種以下結構之液體亞磷酸酯之液體混合物的方法：

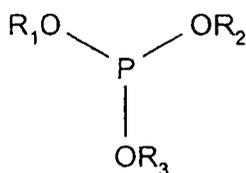


其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之烷基化芳基，該方法包含使 Z 為鹵素之 PZ_3 與包含約 5 重量% 至約 95 重量% 之固體對烷基

化酚及相應約95重量%至約5重量%之固體鄰，對二烷基化酚之混合物反應。較佳地，Z為氯或溴，酚混合物與PZ₃之莫耳比為3:1，且烷基化酚之烷基為具有1至6個碳原子之直鏈或支鏈烷基。更佳地，該等烷基化酚之烷基為具有4至5個碳原子之直鏈或支鏈烷基；最佳地，其為第三丁基或第三戊基。

【實施方式】

如上所述，本發明係針對一種包含至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯之摻合物的組合物：



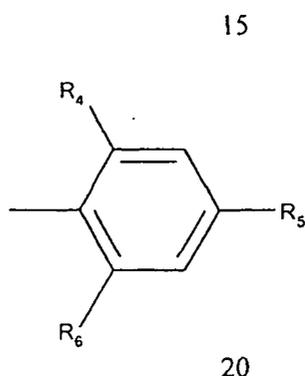
其中R₁、R₂及R₃為獨立選定之烷基化芳基且其中該摻合物在周圍條件下為液體。

本發明之化合物中所存在之芳基部分較佳為具有6至18個碳原子之芳族部分，例如苯基、萘基、菲基、蒽基、聯苯基、聯三苯基及其類似基團，較佳為苯基。該等芳族部分經至少一個烷基取代且可進一步經實質上不對本發明化合物之物理及穩定特性產生不利影響的任何取代基取代。

芳基部分之烷基取代基係選自由具有1至18個碳原子之烷基部分組成之群，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一基、十二基、十三基、十四基、十五基、十六基、十七基、十八基、上

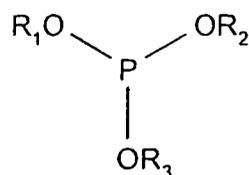
述基團之異構體，及其類似基團。較佳地，該等烷基部分包含1至6個碳原子，其可為直鏈或支鏈；更佳包含4或5個碳原子。最佳為丁基(尤其為第三丁基)及戊基(尤其為第三戊基)。

在一較佳實施例中， R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之以下結構之烷基化芳基：

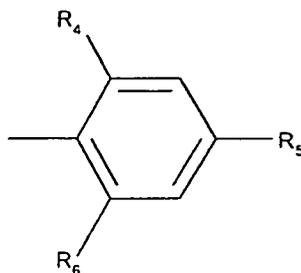


其中 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地選自由氫及 C_1 - C_6 烷基組成之群，例如甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基及其異構體(例如異丙基)、第三丁基、新戊基及其類似基團，其限制條件為 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者不為氫。較佳地， R_4 、 R_5 及 R_6 係選自由下列各基組成之群：氫、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基及其異構體，又其限制條件為 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者不為氫。更佳地， R_4 、 R_5 及/或 R_6 為 C_4 或 C_5 烷基，最佳為第三丁基或第三戊基。

因此，在一較佳實施例中，本發明係針對一種包含至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯之摻合物的組合物：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之以下結構之烷基化芳基：



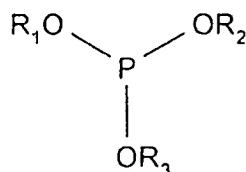
其中 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地選自由氫及 C_1 - C_6 烷基組成之群，其限制條件為 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者不為氫；且

其中該摻合物在周圍條件下為液體。

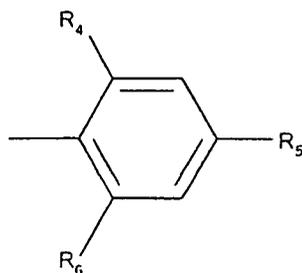
類似地，在另一較佳實施例中，本發明係針對一種包含以下各物之穩定化組合物：

(A) 聚合樹脂，及

(B) 穩定化量之至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之以下結構之烷基化芳基：



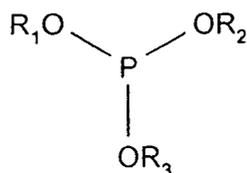
其中 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地選自由氫及 C_1 - C_6 烷基組成之群，其限制條件為 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者不為氫；且

其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在又一較佳實施例中，本發明係針對一種包含含有以下各物之穩定化組合物之製造物品：

(A) 聚合樹脂，及

(B) 穩定化量之至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物：



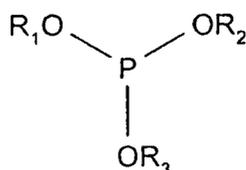
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之烷基化芳基；

其中該等亞磷酸酯中所存在之烷基化芳基之芳基部分係獨立地選自由具有 6 至 18 個碳原子之芳族部分組成之群；

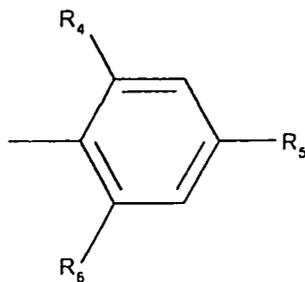
其中該等烷基化芳基之每一芳基經至少一個具有 1 至 18 個碳原子之烷基取代；且

其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在又一較佳實施例中，本發明係針對一種穩定熱塑性樹脂或彈性體之方法，該方法包含在該熱塑性樹脂或彈性體中添加穩定化量之包含至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯的摻合物之組合物之步驟：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之以下結構之烷基化芳基：

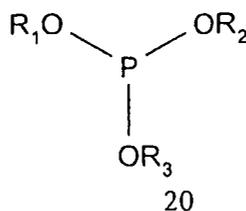


其中 R_4 、 R_5 及 R_6 獨立地選自由氫及 C_1 - C_6 烷基組成之群，其限制條件為 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者不為氫；且

其中該摻合物在周圍條件下為液體。

在上述實施例中，較佳的是摻合物包含至少三種所述結構之不同亞磷酸酯，甚至更佳的是摻合物包含至少四種該等不同亞磷酸酯。

本發明亦係關於藉此可以三鹵化磷與相應經烷基取代之酚混合物在存在或不存在催化劑之情況下直接反應來製備液體亞磷酸酯混合物的方法。經由此方法獲得之反應產物可如同替代混合本發明之液體亞磷酸酯摻合物，無需作進一步變更即可使用。在一較佳實施例中，本發明係針對一種用於合成至少兩種以下結構之液體亞磷酸酯之液體混合物的方法：



其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立選定之烷基化芳基；其中該方法包含：

(A)在酸催化劑存在下以烯烴使酚系化合物烷基化；

(B)將所得烷基化酚與該催化劑分離；及

(C)使Z為鹵素之 PZ_3 與包含約5重量%至約95重量%之固體對烷基化酚及相應約95重量%至約5重量%之固體鄰,對二烷基化酚的所得混合物反應。"酚系化合物"意謂具有至少一個OH基團,且視情況進一步經一或多個不對其所需特性產生不利影響之其他基團取代之芳基部分(例如苯基),例如甲酚、二甲酚及其類似物。

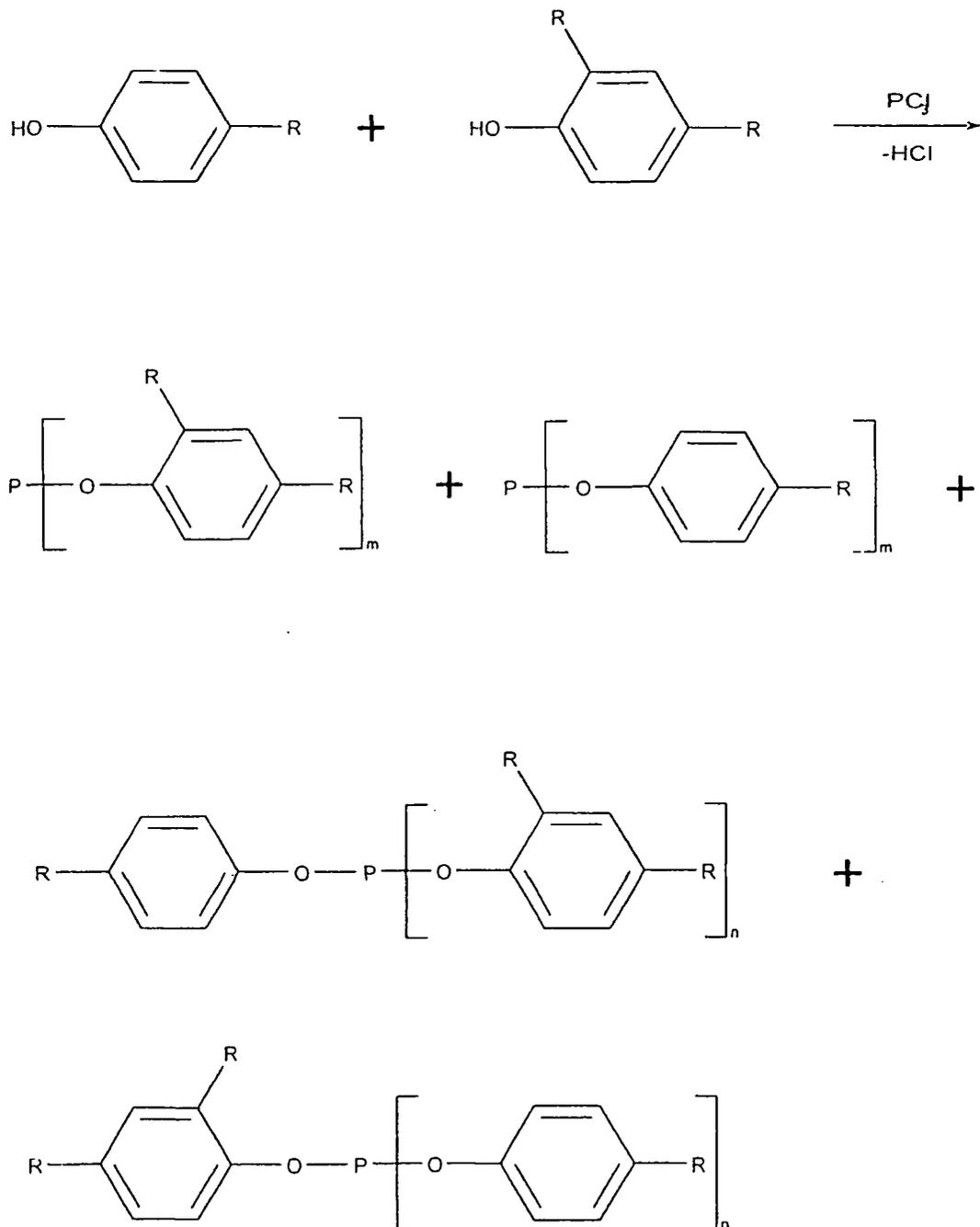
因此,製備用於實施本發明之芳基亞磷酸酯穩定劑的較佳方式係藉由使三鹵化磷 PZ_3 (例如三氯化磷或三溴化磷)與適當烷基化酚混合物反應。

烷基化酚混合物與 PZ_3 之間的反應可在使用或不使用溶劑下進行。通常,可將 PZ_3 添加至烷基化酚混合物中或可將烷基化酚混合物添加至 PZ_3 中。較佳地,將 PZ_3 添加至烷基化酚混合物中,同時維持約5至150°C之溫度。此後保持反應混合物歷時1至10小時。在此期間,將放出HZ氣體,該氣體之移除可藉助於降低壓力或以諸如氮氣之惰性氣體在反應混合物上吹掃。典型減壓為50毫巴。例如對於HCl而言,應進行此步驟直至總Cl含量低於50 ppm為止。通常,接著可藉由進一步升溫至高達230°C,較佳約200°C,同時維持5毫巴之真空自反應混合物移除任何未反應之烷基化酚。

可使用之所需溶劑為中性溶劑。典型溶劑為甲苯、庚烷、二甲苯、二氯甲烷、氯仿及苯。較佳溶劑為二氯甲

烷、庚烷或二甲苯。

因此，較佳地，本發明之液體亞磷酸酯摻合物係以其中相應調整經烷基取代酚之比率之直接化學反應而獲得。反應方法之示意圖如下：



其中 $m=3$ 且 $n=2$ 。

在本發明之一較佳實施例中，上述所有R基團均為第三

丁基或第三戊基，且因此該摻合物之化合物係選自由下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三丁基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-4-第三丁基苯酯、亞磷酸參4-第三戊基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三戊基苯酯、亞磷酸雙(4-第三戊基苯基)-2,4-二第三戊基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三戊基苯基)-4-第三戊基苯酯。

如上所述，本發明之一特徵在於亞磷酸酯抗氧化劑之混合物在室溫下呈液體物理形態。鑒於先前技術教示其中亞磷酸酯穩定劑(單獨時為固體)之混合物在室溫下亦為固體的若干實例，此特徵顯然令人驚訝(參看JP 59030842；WO 9303092；CA 2,464,551)。在本發明中，即便已知個別組份呈固態，亞磷酸酯穩定劑之摻合物亦形成液體。

因此，在上文所示之示意圖中，液體亞磷酸酯摻合物可包含4種主要亞磷酸酯組份，亞磷酸參4-第三丁基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-4-第三丁基苯酯。然而，在此項技術中已知例如組份亞磷酸參第三丁基苯酯具有75-76°C之熔點(Kosalopoff, Organic Phosphorus Compounds, Wiley Interscience, 第5卷, 第163頁)。同樣，在此項技術中已知亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯為固體，其熔點= 181-184°C(Aldrich目錄號441791)。類似地，亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯具有63-65°C之熔點。同樣，亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-

4-第三丁基苯酯具有100-103°C之熔點。

亦可使用諸如 Hechenbleikner 等人，美國專利第 3,056,823 號中所揭示之酯基轉移方法，該文獻以引用的方式併入本文中。特定言之，Hechenbleikner 等人描述之方法涉及使亞磷酸三芳酯與單羥基烴在少量但催化有效量之金屬醇鹽或金屬酚鹽存在下進行酯基轉移。

為避免污染，使用待酯基轉移之特定醇之醇鹽。替代使用預先形成之醇鹽，醇鹽可藉由在添加亞磷酸三芳酯之前在醇中添加例如鈉、鉀或鋰之金屬而原位形成。單醇與亞磷酸三芳酯係以3莫耳醇與1莫耳亞磷酸三芳酯之莫耳比反應。

本發明亦係關於一種用於製備合適烷基化酚混合物之方法。因此，酚(或甲酚或已烷基化之酚，例如對第三丁基酚)與較佳低碳烯烴(C₂-C₆，更佳C₄-C₅)使用任何多種已知催化劑(酸性黏土、陽離子離子交換樹脂、例如硫酸之布朗斯特酸(Brönsted acid)、例如BF₃之路易斯酸(Lewis acid))反應得到混合烷基化酚，其組成可因改變烷基化程度、溫度及其類似因素而改變。

此外，本發明亦係關於提供混合烷基化酚原料(用於合成該等亞磷酸酯摻合物)，其中酚係經低碳烯烴之混合物並行烷基化(同時饋入烯烴A與B)或連續烷基化(即經烯烴A烷基化且隨後經烯烴B烷基化)。

本發明進一步係關於一種穩定化熱塑性或彈性體樹脂，其中一種組份包含液體亞磷酸芳酯摻合物且另一組份包含

諸如聚烯烴、聚氯乙炔等之聚合物。

經本發明之亞磷酸烷基化芳酯穩定之聚合物可為此項技術中已知之任何熱塑性聚合物，諸如聚烯烴均聚物及共聚物、聚酯、聚胺基甲酸酯、聚對苯二甲酸烷二酯、聚砜、聚醯亞胺、聚二苯醚、苯乙烯系聚合物及共聚物、聚碳酸酯、丙烯酸系聚合物、聚醯胺、聚縮醛及含有鹵化物之聚合物。亦可使用不同聚合物之混合物，諸如聚二苯醚/苯乙烯系樹脂摻合物、聚氯乙炔/ABS或其他抗衝擊改質聚合物(諸如含有甲基丙烯腈及 α -甲基苯乙烯之ABS)及聚酯/ABS或聚碳酸酯/ABS及聚酯加一些其他抗衝擊改質劑。該等聚合物可購得或可藉由此項技術中熟知之方法製得。然而，由於通常處理及/或使用熱塑性聚合物之極端溫度，因此本發明之穩定劑組合物尤其適用於熱塑性聚合物，諸如聚烯烴、聚碳酸酯、聚酯、聚二苯醚及苯乙烯系聚合物。

可使用單烯烴及二烯烴之聚合物，例如聚丙烯、聚異丁烯、聚丁烯-1、聚甲基戊烯-1、聚異戊二烯或聚丁二烯；以及環烯烴之聚合物，例如環戊烯或降冰片烯之聚合物；聚乙烯(其視情況可經交聯)，例如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)及線性低密度聚乙烯(LLDPE)。亦可使用此等聚合物之混合物，例如聚丙烯與聚異丁烯之混合物、聚丙烯與聚乙烯之混合物(例如PP/HDPE、PP/LDPE)及不同類型聚乙烯之混合物(例如LDPE/HDPE)。亦適用者為單烯烴及二烯烴彼此之間或與其他乙烯基單體之共聚

物，諸如乙烯/丙烯、LLDPE及其與LDPE之混合物、丙烯/丁烯-1、乙烯/己烯、乙烯/乙基戊烯、乙烯/庚烯、乙烯/辛烯、丙烯/異丁烯、乙烯/丁烷-1、丙烯/丁二烯、異丁烯、異戊二烯、乙烯/丙烯酸烷酯、乙烯/甲基丙烯酸烷酯、乙烯/乙酸乙烯酯(EVA)或乙烯/丙烯酸共聚物(EAA)及其鹽(離聚物)，及乙烯與丙烯及二烯之三聚物，諸如己二烯、雙環戊二烯或亞乙基-降冰片烯；以及該等共聚物之混合物及其與上述聚合物之混合物，例如聚丙烯/乙烯丙烯共聚物、LDPE/EVA、LDPE/EAA、LLDPE/EVA及LLDPE/EAA。

例如，該等烯烴聚合物可藉由視情況在諸如 $MgCl_2$ 、鉻鹽及其錯合物、二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁及其類似物之載體上之齊格勒-納塔催化劑(Ziegler-Natta catalyst)的存在下烯烴聚合而產生。該等烯烴聚合物亦可使用鉻催化劑或單一位點催化劑，例如茂金屬催化劑，諸如金屬(諸如Ti及Zr)之環戊二烯錯合物而產生。熟習此項技術者應易於瞭解，本文所使用之聚乙烯聚合物(例如LLDPE)可含有多種共聚單體，諸如1-丁烯、1-己烯及1-辛烯共聚單體。

聚合物亦可包括苯乙烯系聚合物，諸如聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)、聚(α -甲基苯乙烯)；苯乙烯或 α -甲基苯乙烯與二烯或丙烯酸系衍生物之共聚物，諸如苯乙烯/丁二烯、苯乙烯/丙烯腈、苯乙烯/甲基丙烯酸烷酯、苯乙烯/順丁烯二酸酐、苯乙烯/順丁烯二醯亞胺、苯乙烯/丁二烯/丙烯酸乙酯、苯乙烯/丙烯腈/甲基丙烯酸酯；來自苯乙烯共

聚物及另一聚合物之高抗衝擊強度混合物，諸如來自聚丙烯酸酯、二烯聚合物或乙烯/丙烯/二烯三聚物之高抗衝擊強度混合物；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。

苯乙烯系聚合物可額外或其他包括苯乙烯或 α -甲基苯乙烯之接枝共聚物，諸如聚丁二烯上之苯乙烯、聚丁二烯-苯乙烯或聚丁二烯-丙烯腈上之苯乙烯；聚丁二烯及其共聚物上之苯乙烯及丙烯腈(或甲基丙烯腈)；聚丁二烯上之苯乙烯及順丁烯二酸酐或順丁烯二醯亞胺；聚丁二烯上之苯乙烯、丙烯腈及順丁烯二酸酐或順丁烯二醯亞胺；聚丁二烯上之苯乙烯、丙烯腈及甲基丙烯酸甲酯、聚丁二烯上之苯乙烯及丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、乙烯-丙烯-二烯三聚物上之苯乙烯及丙烯腈、聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯上之苯乙烯及丙烯腈、丙烯酸酯/丁二烯共聚物上之苯乙烯及丙烯腈，以及其與上文指定苯乙烯系共聚物之混合物。

腈聚合物亦適用於本發明之聚合物組合物。此等腈聚合物包括丙烯腈及其類似物之均聚物及共聚物，諸如聚甲基丙烯腈、聚丙烯腈、丙烯腈/丁二烯聚合物、丙烯腈/丙烯酸烷酯聚合物、丙烯腈/甲基丙烯酸烷酯/丁二烯聚合物，及如上文關於苯乙烯系物所提及之各種ABS組合物。

亦可使用基於諸如丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基甲基丙烯酸及乙基丙烯酸之丙烯酸及其酯之聚合物。該等聚合物包

括聚甲基丙烯酸甲酯及ABS型接枝共聚物，其中所有或一部分丙烯腈型單體已由丙烯酸酯或丙烯酸醯胺置換。亦可使用包括諸如丙烯醛、甲基丙烯醛、丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺之其他丙烯酸型單體的聚合物。

含鹵素之聚合物亦可為適用的。此等含鹵素之聚合物包括樹脂，諸如聚氯丁二烯、表氯醇均聚物及共聚物、聚氯乙烯、聚溴乙烯、聚氟乙烯、聚氯亞乙烯、氯化聚乙烯、氯化聚丙烯、氟化聚亞乙烯、溴化聚乙烯、氯化橡膠、氯乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、氯乙烯-乙炔共聚物、氯乙烯-丙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯共聚物、氯乙烯-異丁烯共聚物、氯乙烯-氯化亞乙烯共聚物、氯乙烯-苯乙烯-順丁烯二酸酐三聚物、氯乙烯-苯乙烯-丙烯腈共聚物、氯乙烯-丁二烯共聚物、氯乙烯-異戊二烯共聚物、氯乙烯-氯化丙烯共聚物、氯乙烯-氯化亞乙烯-乙酸乙烯酯三聚物、氯乙烯-丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-順丁烯二酸酯共聚物、氯乙烯-甲基丙烯酸酯共聚物、氯乙烯-丙烯腈共聚物及內部塑化之聚氯乙烯。

其他適用之聚合物包括環醚之均聚物及共聚物，諸如聚烷二醇、聚氧化乙烯、聚氧化丙烯或其與雙-縮水甘油醚之共聚物；聚縮醛，諸如聚甲醛及含有氧化乙烯作為共聚單體之彼等聚甲醛；經熱塑性聚胺基甲酸酯、丙烯酸酯或含有甲基丙烯腈之ABS改質之聚縮醛；聚二苯醚及硫醚，及聚二苯醚與聚苯乙烯或聚醯胺之混合物；聚碳酸酯及聚酯-碳酸酯；聚砜、聚醚砜及聚醚酮；及由二羧酸及二醇

及/或由羥基羧酸或相應內酯衍生之聚酯，諸如聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚對苯二甲酸丁二醇酯、聚對苯二甲酸1,4-二羥甲基-環己烷酯、聚2(2,2,4(4-羥苯基)-丙烷)對苯二甲酸酯及聚羥基苯甲酸酯，以及由具有羥基端基之聚醚衍生之嵌段共聚醚酯。

可為適用的是由雙胺及二羧酸及/或由胺基羧酸或相應內醯胺衍生之聚醯胺及共聚醯胺，諸如聚醯胺4、聚醯胺6、聚醯胺6/6、6/10、6/9、6/12及4/6、聚醯胺11、聚醯胺12，藉由間二甲苯雙胺及己二酸縮合獲得之芳族聚醯胺；由己二胺及間苯二甲酸或/及對苯二甲酸及視情況作為改質劑之彈性體製備之聚醯胺，例如聚對苯二甲醯胺2,4,4三甲基己二胺或聚間苯二甲醯胺間苯二胺。可使用上述聚醯胺與聚烯烴、烯烴共聚物、離聚物或化學鍵結或接枝彈性體；或與聚醚，諸如與聚乙二醇、聚丙二醇或聚丁二醇之其他共聚物，及經EPDM或ABS改質之聚醯胺或共聚醯胺。

聚烯烴、聚對苯二甲酸烷二酯、聚二苯醚及苯乙烯系樹脂及其混合物為更佳，其中聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚二苯醚均聚物及共聚物、聚苯乙烯、高衝擊聚苯乙烯、聚碳酸酯及ABS型接枝共聚物及其混合物為尤其較佳。

如本文中所用，"穩定化量"或"有效量"之本發明之亞磷酸酯摻合物意謂此時與不包括本發明之亞磷酸酯之類似聚合物組合物相比，含有本發明之亞磷酸酯之聚合物組合物

展示其物理或顏色特性中任一者之穩定性得以改良。穩定性改良之實例包括對抗由於例如熔融處理、風化及/或長期曝露於熱場、光場及/或其他元素中所致之例如分子量降低、褪色及其類似特性的穩定性改良。在一實例中，改良之穩定性意謂當與不含穩定劑添加劑之組合物相比時，如(例如)藉由初始黃度指數(YI)或藉由發黃及顏色改變抗性所量測，初始顏色較低或額外抗風化性中之一或兩者。

本發明進一步係關於一種穩定化熱塑性樹脂，其中一種組份包含液體亞磷酸芳酯摻合物且另一組份包含諸如聚烯烴之聚合物，且其中該液體亞磷酸酯摻合物係與例如酚系物、芳族胺、羥胺、烷基胺-N-氧化物、內酯及硫醚之共穩定劑一起使用。

因此，由本發明之亞磷酸酯摻合物穩定之熱塑性樹脂可視情況含有選自由下列各物組成之群之額外穩定劑或穩定劑混合物：酚系抗氧化劑、受阻胺穩定劑、紫外線吸收劑、亞磷酸酯、磷化物、脂肪酸之鹼金屬鹽、水滑石、金屬氧化物、環氧化大豆油、羥胺、三級胺氧化物、內酯、三級胺氧化物之熱反應產物及含硫增效劑。

因此，所得穩定化聚合樹脂組合物視情況亦含有多種習知添加劑，諸如以下各物：

抗氧化劑：抗氧化劑可包含烷基化單酚，例如：2,6-二第三丁基-4-甲基酚、2-第三丁基-4,6-二甲基酚、2,6-二第三丁基-4-乙基酚、2,6-二第三丁基-4-正丁基酚、2,6-二第三丁基-4-異丁基酚、2,6-二環戊基-4-甲基酚、2-(α -甲基環

己基)-4,6-二甲基酚、2,6-二十八基-4-甲基酚、2,4,6-三環己基酚、2,6-二第三丁基-4-甲氧基甲基酚。例如2,6-二第三丁基-4-甲氧基酚、2,5-二第三丁基氫醌、2,5-二第三戊基-氫醌、2,6-二苯基-4-十八氧基酚之烷基化氫醌亦可用作抗氧化劑。

所用抗氧化劑亦可包含羥基化硫代二苯醚，例如，2,2'-硫代-雙-(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-硫代-雙-(4-辛基酚)、4,4'-硫代-雙-(6-第三丁基-3-甲基酚)及4,4'-硫代-雙-(6-第三丁基-2-甲基酚)。

亞烷基-雙酚可用作抗氧化劑，例如，2,2'-亞甲基-雙-(6-第三丁基-4-甲基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-第三丁基-4-乙基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-(α -甲基環己基)酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4-甲基-6-環己基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-壬基-4-甲基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-(α -甲基苄基)-4-壬基酚)、2,2'-亞甲基-雙-(6-(α,α -二甲基苄基)-4-壬基-酚)、2,2'-亞甲基-雙-(4,6-二第三丁基酚)、2,2'-亞乙基-雙-(6-第三丁基-4-異丁基酚)、4,4'亞甲基-雙-(2,6-二第三丁基酚)、4,4'-亞甲基-雙-(6-第三丁基-2-甲基酚)、1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基酚)丁烷、2,6-二-(3-第三丁基-5-甲基-2-羥基苄基)-4-甲基酚、1,1,3-參-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)丁烷、1,1-雙-(5-第三丁基-4-羥基-2-甲基苄基)-3-十二基-巰基丁烷、乙二醇-雙-(3,3-雙-(3'-第三丁基-4'-羥基苄基)-丁酸酯)-二-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)-二環戊二烯、二-(2-(3'-第三丁基-2'-羥基-5'-甲基苄

基)-6-第三丁基-4-甲基苄基)對苯二甲酸酯，及其他酚系物，諸如雙酚之單丙烯酸酯，諸如亞乙基雙-2,4-二第三丁基酚單丙烯酸酯及3-5二丁基羥基苄基丙酸酯。尤其受關注之酚系抗氧化劑係選自由下列各物組成之群：3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸正十八酯、新戊烷四基肆(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基膦酸二-正十八酯、1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-異三聚氰酸酯、硫代二伸乙基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)、1,3,5-三甲基-2,4,6-參(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)苯、3,6-二氧雜八亞甲基雙(3-甲基-5-第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)、2,6-二第三丁基-對甲酚、2,2'-亞乙基-雙(4,6-二第三丁基酚)、1,3,5-參(2,6-二甲基-4-第三丁基-3-羥基苄基)異三聚氰酸酯、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苄基)丁烷、1,3,5-參[2-(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化桂皮醯氧基)乙基]異三聚氰酸酯、3,5-二-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)茱酚、六亞甲基雙(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯)、1-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-3,5-二(辛硫基)-s-三嗪、N,N'-六亞甲基-雙(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化肉桂醯胺)、鈣雙(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基膦酸乙酯)、伸乙基雙[3,3-二(3-第三丁基-4-羥基苄基)丁酸酯]、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基巯基乙酸辛酯、雙(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化桂皮醯基)醯肼及N,N'-雙-[2-(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化桂皮醯氧基)乙基]-草醯胺。

可使用之其他抗氧化劑包括苄基化合物，例如，1,3,5-參-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)-2,4,6-三甲基苯、雙-(3,5-二第三丁基-4-羥基苄基)硫醚、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基-巰基乙酸異辛酯、雙-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)二硫醇-對苯二甲酸酯、1,3,5-參-(3,5-二第三丁基-4,10-羥基苄基)異三聚氰酸酯、1,3,5-參-(4-第三丁基-3-羥基-2,6-二甲基苄基)異三聚氰酸酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基磷酸二-十八酯、3,5-二第三丁基-4-羥基苄基磷酸單乙酯之鈣鹽及1,3,5-參-(3,5-二環己基-4-羥基苄基)異三聚氰酸酯。

醯基胺基酚可用作抗氧化劑，例如4-羥基-月桂酸苯胺、4-羥基-硬脂酸苯胺、2,4-雙-辛基巰基-6-(3,5-第三丁基-4-羥基苯胺基)-s-三嗪及N-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)-胺基甲酸辛酯。

亦可使用 β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)-丙酸與一元醇或多元醇(例如甲醇、二乙二醇、十八醇、三乙二醇、1,6-己二醇、異戊四醇、新戊基二醇)之酯、異三聚氰酸參-羥基乙酯、硫代二乙二醇及二羥基乙基草酸二醯胺作為抗氧化劑。

抗氧化劑亦可包含 β -(3,5-二第三丁基-4羥基酚)-丙酸之醯胺，例如N,N'-二-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-己二胺、N,N'-二-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)丙二胺及N,N'-二(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基丙醯基)-胍。

紫外線吸收劑及光穩定劑可包含2-(2'-羥基苯基)-苯并三

唑，例如 5'-甲基衍生物、3',5'-二第三丁基衍生物、5'-第三丁基衍生物、5'(1,1,3,3-四甲基丁基)衍生物、5-氯-3',5'-二第三丁基衍生物、5-氯-3'-第三丁基-5'-甲基-3'-第二丁基-5'-第三丁基衍生物、4'-辛氧基衍生物、3',5'-二第三戊基-3',5'-雙-(α,α -二甲基苄基)衍生物。2-羥基-二苯甲酮，例如 4-羥基-4-甲氧基衍生物、4-辛氧基衍生物、4-癸氧基衍生物、4-十二氧基衍生物、4-苄氧基衍生物、4,2',4'-三羥基衍生物及 2'-羥基-4,4'-二甲氧基衍生物亦可用作紫外線吸收劑及光穩定劑。紫外線吸收劑及光穩定劑亦可包含經取代及未經取代之苯甲酸之酯，例如水楊酸苯酯、水楊酸 4-第三丁基苯酯、水楊酸辛基苯酯、二苄醯基間苯二酚、雙-(4-第三丁基苄醯基)-間苯二酚、苄醯基間苯二酚、2,4-二第三丁基-苯基-3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸酯及十六基-3,5-二第三丁基-4-羥基苯甲酸酯。

丙烯酸酯，例如 α -氰基- β,β -二苯基丙烯酸乙酯或異辛酯、 α -甲氧羰基-肉桂酸甲酯、 α -氰基- β -甲基-對甲氧基-肉桂酸甲酯或丁酯、 α -甲氧羰基-對甲氧基-肉桂酸甲酯及 N-(β -甲氧羰基- β -氰基-乙烯基)-2-甲基-吡啶可用作紫外線吸收劑及光穩定劑。

紫外線吸收劑及光穩定劑之其他實例包括鎳化合物，例如視情況具有諸如正丁胺、三乙醇胺或 N-環己基-二乙醇胺之其他配位子的 2,2'-硫代-雙(4-(1,1,1,3-四甲基丁基)-酚)之鎳錯合物，諸如 1:1 或 1:2 錯合物；二丁基二硫代胺基甲酸鎳；4-羥基-3,5-二第三丁基苄基膦酸單烷酯之鎳鹽，諸

如 4-羥基-3,5-二第三丁基苄基膦酸甲酯、4-羥基-3,5-二第三丁基苄基膦酸乙酯或 4-羥基-3,5-二第三丁基苄基膦酸丁酯之鎳鹽；酮肟之鎳錯合物，諸如 2-羥基-4-甲基-苯基十一基酮肟之鎳錯合物；視情況具有其他配位子之 1-苯基-4-月桂醯基-5-羥基-吡啶之鎳錯合物。

位阻胺可用作紫外線吸收劑及光穩定劑，例如雙(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-癸二酸酯、雙-5(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)-癸二酸酯、正丁基-3,5-二第三丁基-4-羥基苄基丙二酸雙(1,2,2,6,6-五甲基哌啶基)酯、1-羥乙基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基-哌啶與丁二酸之縮合產物、N,N'-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-己二胺與 4-第三辛胺基-2,6-二氯-1,3,5-s-三嗪之縮合產物、參-(2,2,6,6-四甲基哌啶基)-氨基三乙酸酯、肆-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-1,2,3,4-丁烷-四甲酸、1,1'(1,2-乙二基)-雙-(3,3,5,5-四甲基哌啶酮)。通常稱為 HALS(受阻胺光穩定劑)之此等胺包括丁烷四甲酸 2,2,6,6-四甲基哌啶醇酯。該等胺包括由受阻胺衍生之胺，諸如二(1-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯、1-羥基-2,2,6,6-四甲基-4-苄醯氧基哌啶、1-羥基-2,2,6,6-四甲基-4-(3,5-二第三丁基-4-羥基氫化桂皮醯氧基)-哌啶及 N-(1-羥基-2,2,6,6-四甲基-哌啶-4-基)-ε-己內醯胺。

紫外線吸收劑及光穩定劑亦可包含草酸二醯胺，例如 4,4'-二辛氧基-草醯替苯胺、2,2'-二辛氧基-5',5'-二第三丁基草醯替苯胺、2,2'-二-十二氧基-5',5'-二第三丁基-草醯替苯胺、2-乙氧基-2'-乙基-草醯替苯胺、N,N'-雙(3-二甲胺基

丙基)-草醯胺、2-乙氧基-5-第三丁基-2'-乙基草醯替苯胺及其與2-乙氧基-2'-乙基-5,4-二第三丁基草醯替苯胺之混合物，及經鄰甲氧基及對甲氧基以及鄰乙氧基及對乙氧基二取代之草醯替苯胺之混合物。

紫外線吸收劑及光穩定劑亦包括羥苯基-s-三嗪，例如2,6-雙-(2,4-二甲基苯基)-4-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-s-三嗪、2,6-雙(2,4-二甲基苯基)-4-(2,4-二羥基苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2,4-二羥基苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-(2-羥基乙氧基)苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-(2-羥基乙氧基)苯基)-6-苯基-s-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-(2-羥基乙氧基)-苯基)-6-(2,4-二甲基苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-(2-羥基乙氧基)苯基)-6-(4-溴-苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2-羥基-4-(2-乙醯氧基乙氧基)苯基)-6-(4-氯苯基)-s-三嗪、2,4-雙(2,4-二羥基)-6-(2,4-二甲基苯基)-1-s-三嗪。

亦可使用金屬去活化劑，例如，N,N'-二苯基草酸二醯胺、N-水楊醛-N'-水楊醯肼、N,N'-雙-水楊醯肼、N,N'-雙-(3,5-二第三丁基-4-氫苯基丙醯基)-2-肼、水楊醯胺基-1,2,4-三唑及雙-亞苄基-草酸二醯肼。

在本發明之一些實施例中，除本發明之亞磷酸酯以外，可使用亞磷酸酯及亞磷酸二酯，例如，亞磷酸三苯酯、亞磷酸二苯基烷酯、亞磷酸苯基二烷酯、亞磷酸參(壬基-苯基)酯、亞磷酸三月桂酯、亞磷酸三(十八基)酯、二硬脂醯基異戊四醇二亞磷酸酯、亞磷酸參(2,4-二第三丁基苯基)

酯、二異癸基異戊四醇二亞磷酸酯、2,4,6-三第三丁基苯基-2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亞磷酸酯、雙(2,4-二第三丁基苯基)異戊四醇二亞磷酸酯、雙(2,4-二枯基)異戊四醇二亞磷酸酯、三硬脂醯基山梨糖醇三亞磷酸酯及肆(2,4-二第三丁基苯基)4,4'-伸聯苯基二亞磷酸二酯。

可使用過氧化物淨化劑，例如 β -硫代二丙酸之酯，例如月桂酯、硬脂醯酯、肉豆蔻酯或十三基酯、巰基苯并咪唑或2-巰基苯并咪唑之鋅鹽、二丁基二硫代胺基甲酸鋅、二硫化二-十八烷及異戊四醇基(pentaerythro)肆-(β -十二基巰基)-丙酸酯。

在本發明之一些實施例中，亦可使用胍，例如N,N-二苄胍、N,N-二乙胍、N,N-二辛胍、N,N-二月桂胍、N,N-二(十四基)胍、N,N-二(十六基)胍、N,N-二(十八基)胍、N-十六基-N-十八胍、N-十七基-N-十八胍及由氫化動物脂胺衍生之N,N-二烷胍。

亦可使用硝酮，例如，N-苄基- α -苯基硝酮、N-乙基- α -甲基硝酮、N-辛基- α -庚基硝酮、N-月桂基- α -十一基硝酮、N-十四基- α -十三基硝酮、N-十六基- α -十五基硝酮、N-十八基- α -十七基硝酮、N-十六基- α -十七基硝酮、N-十八基- α -十五基硝酮、N-十七基- α -十七基硝酮、N-十八基- α -十六基硝酮及由衍生自氫化動物脂胺之N,N-二烷胍衍生之硝酮。

聚醯胺穩定劑，例如銅鹽以及碘化銅及/或磷化合物及二價錳鹽。

本發明之其他實施例中可使用鹼性共穩定劑，例如，三聚氰胺、聚乙烯吡咯啉酮、氰胍、三聚氰酸三烯丙酯、脲衍生物、胍衍生物、胺、聚醯胺、聚胺基甲酸酯、高脂肪酸之鹼金屬鹽及鹼土金屬鹽，例如硬脂酸鈣、硬脂醯基乳酸鈣、乳酸鈣、硬脂酸鋅、硬脂酸鎂，例如蓖麻油酸鈉及棕櫚酸鉀、鄰苯二酚酸銻(antimony pyrocatecholate)或鄰苯二酚酸鋅，包括中和劑，諸如水滑石及合成鋁碳酸鎂，及羥基碳酸鋰、羥基碳酸鈉、羥基碳酸鎂、羥基碳酸鈣及羥基碳酸鋁，亦可使用羥基碳酸鎂鋅、羥基碳酸鎂鋁及羥基碳酸鋁鋅，及金屬氧化物，諸如ZnO、MgO及CaO。

在一些實施例中亦可使用成核劑，例如4-第三丁基苯甲酸、己二酸、二苯基乙酸、亞甲基雙-2,4-二丁基苯基之鈉鹽、環狀磷酸酯、山梨糖醇參-苯甲醛縮醛，及雙(2,4-二第三丁基苯基)磷酸酯之鈉鹽或雙(2,4-二第三丁基苯基)磷酸亞乙酯之鈉鹽。

填充劑及增強劑可包含例如碳酸鈣、矽酸鹽、玻璃纖維、石棉、滑石粉、高嶺土(kaolin)、雲母、硫酸鋇、金屬氧化物及金屬氫氧化物、炭黑及石墨。

其他添加劑可為例如增塑劑；環氧化植物油，諸如環氧化大豆油；潤滑劑；乳化劑；顏料；光學增亮劑；防火劑；抗靜電劑；發泡劑及含硫增效劑，諸如二月桂基硫代二丙酸酯或二硬脂醯基硫代二丙酸酯及其類似物。

本文所述之添加劑及穩定劑較佳以有效改良組合物穩定性之量存在。當使用上述添加劑及穩定劑中之一者時，此

量一般小於以樹脂之重量計約5重量%且較佳為以樹脂之重量計至少約50 ppm。本發明之穩定劑組合尤其在高溫處理期間穩定樹脂，其中熔融指數及/或顏色變化相對較少，即便該聚合物可能經受大量擠壓。本發明之穩定劑可易於藉由習知技術，在由其製造成型物品之前的任何適宜階段併入樹脂中。舉例而言，穩定劑可與樹脂以乾粉形式混合，或穩定劑之懸浮液或乳液可與聚合物之溶液、懸浮液或乳液混合。本發明之穩定劑組合物可視情況亦含有約0.001重量%至約5重量%，較佳約0.0025重量%至約2重量%，且尤其約0.005重量%至約1重量%之諸如先前所述之各種習知添加劑或其混合物。

本發明之穩定劑有利地促進聚合物樹脂組合物，尤其在高溫處理時對抗熔融指數及/或顏色變化之穩定作用，即便該聚合樹脂物可能經過大量擠壓。本發明之穩定劑可容易地藉由習知技術，在由其製造成型物品之前的任何適宜階段併入樹脂組合物中。舉例而言，穩定劑可與樹脂以乾粉形式混合，或穩定劑之懸浮液或乳液可與聚合物之溶液、懸浮液或乳液混合。

本發明之組合物可藉由諸如涉及將該等成份與調配物中所需之任何其他材料均勻混合之多種方法來製備。合適程序包括溶液摻合及熔融摻合。由於熔融摻合設備在商業聚合物處理設施中之可用性，因此一般以熔融處理程序為佳。該等熔融混配方法中所用設備之實例包括：同向旋轉擠壓機及反向旋轉擠壓機、單螺桿擠壓機、磁盤組處理機

及各種其他類型之擠壓設備。在某些情況下，混配材料係經由模中之小出口孔離開擠壓機且藉由使所得熔融樹脂股束通過水浴而使該等股束冷卻。經冷卻之股束可切成顆粒以供包裝及進一步處理。

所有成份可在最初時添加至處理系統中，或者某些添加劑可相互預混配或與一部分聚合樹脂混配以製備一穩定劑濃縮物。此外，有時使用至少一個通風埠以使熔融物通風(大氣或真空)亦為有利的。一般熟習此項技術者應能夠調整摻合時間及溫度以及組份添加位置及次序，而無需進行不當額外實驗。

儘管本發明之穩定劑可在將其製造成成型物品之前便利地藉由習知技術併入聚合樹脂中，但亦可能藉由局部塗覆將本發明之穩定劑塗覆於成品上。物品可包含本發明之穩定劑化合物及樹脂且可製成例如頭燈罩、屋頂薄板、電話覆蓋、飛機內部、建築物內部、電腦及商用機器外殼、汽車部件及家用器具。該等物品可藉由擠壓、射出成形、旋轉模製、壓製及其他方法而製得。此尤其適用於纖維塗覆，其中本發明之穩定劑例如在熔融紡絲處理期間經由紡絲塗飾劑局部塗覆於纖維上。

無需進一步詳盡細節，咸信熟習此項技術者使用本文之描述能最充分程度地使用本發明。包括以下實例以為熟習此項技術者實施所主張之本發明提供額外指導。所提供之實例僅為構成本發明申請案之教示之著作的代表性實例。因此，此等實例並不意欲以任何方式限制如所附申請專利

範圍中所定義之本發明。

實例

實例 1

丁基化酚系烷基化物之合成

將酚(188.4公克，2.00莫耳)及 Fulcat 22B 催化劑(1.41公克)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至110°C。經4.5小時以均勻速率經由燒結玻璃料在酚表面下添加異丁烯(180.5公克，3.21莫耳)。添加完成之後，將反應物質在110°C之夾套溫度下保持1小時。將反應物質過濾且收集酚系濾液。使丁基化酚系烷基化物經受真空蒸餾以使酚含量降低至小於0.25%且使水含量降低至小於50 ppm。產率：290.3公克。

實例 2

由按照實例1獲得之丁基化酚系烷基化物合成亞磷酸酯

將丁基化酚系烷基化物(152.4公克，0.971莫耳)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至85°C。經三小時以均勻速率在酚系物表面下添加PCl₃(40.4公克，0.294莫耳)。添加期間，溫度上升至150°C。將反應物質保持在150°C下直至停止析出HCl，且隨後經1小時加熱至200°C同時將壓力自1000毫巴降低至50毫巴。將反應保持在200°C/50毫巴下直至總Cl含量小於50 ppm。藉由在1毫巴壓力及250°C之內部溫度(蒸汽溫度145°C)下蒸餾來移除過量酚系物。產率=115.9公克。

按照實例2獲得之亞磷酸酯混合物之溫度對黏度分布

溫度(°C)	黏度(cSt)
30	3662
40	1662
50	494

實例 3

由酚組份構成之2:1之4-第三丁基酚/2,4-二第三丁基酚
混合物合成亞磷酸酯

將4-第三丁基酚(176.6公克, 1.18莫耳)及2,4-二第三丁基酚(121.3公克, 0.59莫耳)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至80°C。經2小時以均勻速率在酚系物表面下添加PCl₃(73.4公克, 0.53莫耳)。添加期間, 使溫度上升至150°C。將反應物質保持在150°C下直至停止析出HCl, 且隨後經1小時加熱至200°C, 同時將壓力自1000毫巴降低至70毫巴。將反應保持在200°C/70毫巴下直至總Cl含量小於50 ppm。隨後藉由在8毫巴壓力及200°C內部溫度下蒸餾來移除過量酚系物。產率=279.3公克。此產物在下文中將稱作液體亞磷酸酯P-2。

按照實例3獲得之亞磷酸酯混合物之溫度對黏度分布

溫度(°C)	黏度(cSt)
40	8300
50	1776
60	530
70	218
80	120

實例 4

混合戊基/丁基酚之合成

將酚(105公克, 1.12莫耳)及Fulcat 22B催化劑(2.25公克)

饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至 130°C 。經30分鐘以均勻速率經由燒結玻璃料在酚表面下添加異丁烯(64.6公克, 1.15莫耳)。添加期間, 內部溫度上升至 140°C 。添加完成之後, 將反應物質在 130°C 之夾套溫度下保持1小時。隨後經1.25小時以均勻速率在酚系物表面下添加戊烯(39.2公克, 0.56莫耳)。添加之後, 將反應物質在 130°C 之夾套溫度下保持2小時。隨後將反應過濾且收集酚系濾液。使混合丁基化/戊基化酚烷基化物經受真空蒸餾以使酚含量降低至小於0.25%且水含量降低至小於50 ppm。產率=161.8公克。

實例5

將按照實例4獲得之烷基化物轉化為亞磷酸酯

將混合丁基化/戊基化酚系烷基化物(148.7公克, 0.86莫耳)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至 80°C 。經3小時以均勻速率在酚系物表面下添加 PCl_3 (35.8公克, 0.26莫耳)。添加期間, 使溫度上升至 150°C 。將反應物質保持在 150°C 下直至停止析出 HCl , 且隨後經1小時加熱至 200°C 同時將壓力自1000毫巴降低至50毫巴。將反應保持在 $200^{\circ}\text{C}/50$ 毫巴下直至總 Cl 含量小於50 ppm。隨後藉由在1毫巴壓力及 240°C 內部溫度(蒸氣溫度 140°C)下蒸餾來移除過量酚系物。產率=123.1公克。

按照實例5獲得之亞磷酸酯混合物之溫度對黏度分布

溫度(°C)	黏度(cSt)
30	7481
40	3198
50	763

實例6

戊基烷基化物之合成

將酚(150公克, 1.59莫耳)及Fulcat 22B催化劑(3.36公克)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至130°C。隨後經4小時以均勻速率在酚系化物表面下添加戊烯(167.7公克, 2.39莫耳)。添加之後, 將反應物質在130°C之夾套溫度下保持2小時。隨後將反應過濾且收集酚系濾液。將戊基化酚系烷基化物藉由蒸餾在5-7毫巴壓力下在120至146°C(蒸氣溫度=120至140°C)之間收集之主要餾份來純化。產率=227.3公克。

實例7

由戊基化酚系烷基化物製備亞磷酸酯

將戊基化酚系烷基化物(214.7公克)及N,N-二甲基十二胺(0.65 mL)饋入油夾套燒瓶中且在氮氣下加熱至80°C。經3小時以均勻速率在酚系物表面下添加PCl₃(51.9公克, 0.38莫耳)。添加期間, 使溫度上升至150°C。將反應物質保持在150°C下直至停止析出HCl, 且隨後經1小時加熱至200°C同時將壓力自1000毫巴降低至130毫巴。將反應保持在200°C/130毫巴下直至總Cl含量小於50 ppm。隨後藉由在3毫巴壓力及195°C內部溫度下蒸餾來移除過量酚系物。產

率=223.7公克。此產物在下文中將稱作液體亞磷酸酯P-4。

按照實例7獲得之亞磷酸酯混合物之溫度對黏度分布

溫度(°C)	黏度(cSt)
40	1270
50	513
60	238
70	132
80	75

實例8

藉由多程擠壓進行聚(丙烯)中之效能評估

此實例說明本發明之液體亞磷酸酯混合物對聚(丙烯)中之多程擠壓之穩定效用。

基質聚合物為Basell HF500N Spheripol均聚物聚(丙烯)粉末，其熔融流動指數(MFI)為12公克/10分鐘。基質調配物亦含有500 ppm硬脂酸鈣作為酸淨化劑。所有調配物係藉由將500 ppm Anox 20(肆[亞甲基{3,5-二第三丁基-4-羥基肉桂酸酯}]甲烷)及相應本發明之液體亞磷酸酯混合物各自添加至基質聚合物中來構成。使由此穩定化之樹脂調配物自19 mm直徑之Brabender單螺桿擠壓機以60 rpm擠出，其中四個加熱區在氧氣下設定為以下溫度：200°C；225°C；250°C及270°C。

藉由使擠出物通過冰水浴來使其冷卻且隨後粒化。將此等顆粒再擠壓。在第三次擠壓之後，在230°C/2.16 kg下量測熔融流動速率(以g/10 min計)。相對小之熔融流動指數增加意謂聚合物降解不明顯，或穩定化作用良好。結果展

示於表 1 中。

表 1
MFI 結果

穩定劑(ppm)	擠壓程3 MFI(g/10 min)
基質	32.0
液體亞磷酸酯P-2(500)+Anox 20(500)	14.7
液體亞磷酸酯P-3(500)+Anox 20(500)	13.8
液體亞磷酸酯P-4(500)+Anox 20(500)	14.6

液體亞磷酸酯 P-2：如實例 3 中所示獲得；

液體亞磷酸酯 P-3：由如實例 2 下所示，藉由使用丁基化對甲酚烷基化物替代丁基化酚系烷基化物合成之丁基化對甲酚烷基化物獲得之亞磷酸酯混合物。

液體亞磷酸酯 P-4：如實例 7 中所示獲得。

此研究結果展示當與對照組相比時，本發明之液體亞磷酸酯混合物 P-2 至 P-4 產生優良之熔融穩定化作用。因此，與對照組相比，含有液體亞磷酸酯混合物之調配物僅產生相對小之熔融流動速率增加。

實例 9

高密度聚(乙烯)中之效能評估

此實例說明本發明之液體亞磷酸酯混合物對 Plasticorder 測試之穩定效用。

基質調配物包含 Solvay HP-54-60 高密度聚(乙烯)聚合物薄片及 300 ppm Anox 20(肆[亞甲基{3,5-二第三丁基-4-羥基肉桂酸酯}]甲烷)。該等測試調配物係藉由將 1000 ppm 本發明之相應液體亞磷酸酯混合物添加至基質調配物中來構

成。

對於Plasticorder測試而言，將每一份包括基質對照物之調配物添加至裝配有220°C/60 rpm下之60 cc混合頭之Brabender Plastograph中。在混合頭中捏合測試調配物的同時，不斷量測及記錄轉矩。感應期之後，聚合物開始交聯，其隨轉矩明顯增加而可見。表2列出轉矩開始之前感應期之時間(以分鐘計)。相對長之感應時間指示優良穩定化作用。

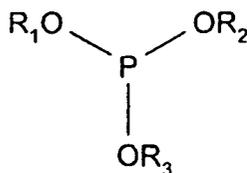
穩定劑(ppm)	感應時間(分鐘)
(A)：HDPE薄片+Anox 20(300)	10
(B)：(A)+液體亞磷酸酯P-2(1000)	22
(C)：(A)+液體亞磷酸酯P-3(1000)	28
(D)：(A)+液體亞磷酸酯P-4(1000)	24

此測試之結果展示與對照組相比，液體亞磷酸酯摻合物P-2至P-4為HDPE聚合物提供優良熔融穩定化作用。因此，與不含亞磷酸酯之對照組相比，含有P-2至P-4之調配物在Plasticorder測試中產生相對長之感應時間。

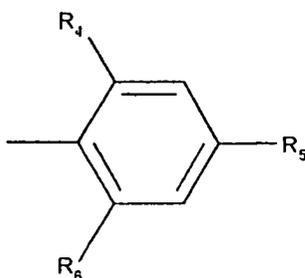
鑒於在不偏離本發明之潛在原則下可進行多種改變及修改，因此應參看所附申請專利範圍以瞭解本發明所提供之保護範疇。

十、申請專利範圍：

1. 一種組合物，其包含亞磷酸酯摻合物，該亞磷酸酯摻合物係由至少兩種以下結構之不同亞磷酸酯所組成：



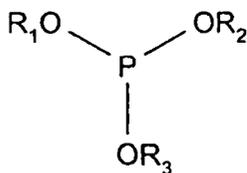
其中 R_1 、 R_2 及 R_3 為獨立地選自以下結構之烷基化芳基：



其中 R_4 、 R_5 及 R_6 係獨立地選自由氫及 C_1 - C_6 烷基組成之群，其中每一亞磷酸酯中之 R_4 、 R_5 及 R_6 中之至少一者係選自由第三丁基及第三戊基組成之群，

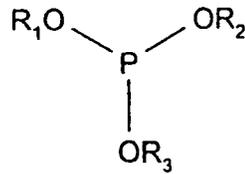
該亞磷酸酯之摻合物係由三鹵化磷與酚混合物反應而得，該酚混合物包含對-烷基化酚及鄰，對-二烷基化酚，且其中該亞磷酸酯摻合物在室溫及大氣壓下為液體。

2. 如請求項 1 之組合物，其中該組合物包含至少三種以下結構之不同亞磷酸酯之摻合物：



3. 如請求項 1 之組合物，其中該組合物包含至少四種以下

結構之不同亞磷酸酯之摻合物：



4. 如請求項1之組合物，其中每一亞磷酸酯中之 R_4 、 R_5 及 R_6 係選自由氫、第三丁基及第三戊基組成之群。
5. 如請求項2之組合物，其中每一亞磷酸酯中之 R_4 、 R_5 及 R_6 係選自由氫、第三丁基及第三戊基組成之群。
6. 如請求項3之組合物，其中每一亞磷酸酯中之 R_4 、 R_5 及 R_6 係選自由氫、第三丁基及第三戊基組成之群。
7. 如請求項1之組合物，其中該等亞磷酸酯中任一係獨立地選自由下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三丁基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-4-第三丁基苯酯，或獨立地選自由下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三戊基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三戊基苯酯、亞磷酸雙(4-第三戊基苯基)-2,4-二第三戊基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三戊基苯基)-4-第三戊基苯酯。
8. 如請求項7之組合物，其中該組合物包含至少三種不同亞磷酸酯之摻合物，該等亞磷酸酯中任一係獨立地選自由下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三丁基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-4-

第三丁基苯酯，或獨立地選自下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三戊基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三戊基苯酯、亞磷酸雙(4-第三戊基苯基)-2,4-二第三戊基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三戊基苯基)-4-第三戊基苯酯。

9. 如請求項7之組合物，其中該組合物包含至少四種不同亞磷酸酯之摻合物，該等亞磷酸酯中任一係獨立地選自由下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三丁基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三丁基苯酯、亞磷酸雙(4-第三丁基苯基)-2,4-二第三丁基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)-4-第三丁基苯酯，或獨立地選自下列各物組成之群：亞磷酸參4-第三戊基苯酯、亞磷酸參2,4-二第三戊基苯酯、亞磷酸雙(4-第三戊基苯基)-2,4-二第三戊基苯酯及亞磷酸雙(2,4-二第三戊基苯基)-4-第三戊基苯酯。
10. 如請求項1之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
11. 如請求項2之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
12. 如請求項3之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
13. 如請求項4之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
14. 如請求項5之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
15. 如請求項6之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
16. 如請求項7之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
17. 如請求項8之組合物，其進一步包含聚合樹脂。
18. 如請求項9之組合物，其進一步包含聚合樹脂。