

告本

發明專利說明書

(填寫本書件時請先行詳閱申請書後之申請須知，作※記號部分請勿填寫)

※申請案號：91134858 ※IPC分類：C08F2/16※申請日期：91.11.29

壹、發明名稱

(中文) 含鹵素聚合物之預穩定(英文) Prestabilization of halogen-containing polymers貳、發明人(共2人)發明人 1 (如發明人超過一人，請填說明書發明人續頁)姓名：(中文) 漢斯-赫爾姆特·菲得利希(英文) Friedrich, Hans-Helmut住居所地址：(中文) 德國 64686 勞特塔-加德海姆, 勞恩史坦 8 號(英文) Nibelungenstrasse 774, 64686 Lautertal-Gadernheim, GERMANY國籍：(中文) 德國(英文) Germany參、申請人(共1人)申請人 1 (如發明人超過一人，請填說明書申請人續頁)姓名或名稱：(中文) 坎普頓乙烯基添加劑股份有限公司(英文) Crompton Vinyl Additives GmbH住居所或營業所地址：(中文) 德國 68623 拉普特海姆, 化學街 22 號(英文) Chemiestrasse 22, 68623 Lampertheim, Germany國籍：(中文) 德國(英文) Germany代表人：(中文) 1.海因斯·伊斯勒2.皮耶·布里(英文) 1.Issler, Heinz2.Boury, Pierre 續發明人或申請人續頁 (發明人或申請人欄位不敷使用時，請註記並使用續頁)

I229088

發明人 2

姓名：(中文) 卡爾.約瑟夫.庫恩

(英文) Kuhn, Karl-Josef

住居所地址：(中文) 德國 64686 勞特塔-加德海姆,尼伯龍根街 774 號

(英文) Am Rauhenstein 8, 64686 Lautertal-Gadernheim, GERMANY

國籍：(中文) 德國

(英文) Germany

捌、聲明事項

本案係符合專利法第二十條第一項 第一款但書或 第二款但書規定之期間，其日期為： _____

本案已向下列國家（地區）申請專利，申請日期及案號資料如下：

【格式請依：申請國家（地區）；申請日期；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十四條第一項優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；日期；案號 順序註記】

1. 德國；2001.12.04.；101 59 344.9
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____
6. _____
7. _____
8. _____
9. _____
10. _____

主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

【格式請依：申請日；申請案號 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

主張專利法第二十六條微生物：

國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

1. _____
2. _____
3. _____

熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製備含鹵素單體之穩定懸浮/乳化聚合物之方法，其中係在聚合程序之前、期間或之後隨即添加與聚合媒質相容的聚合物穩定劑混合物，以及關於藉此方法所製備之聚合物。

【先前技術】

含鹵素單體之懸浮或乳化均聚物及共聚物具有有限的熱穩定性，其必須藉由添加各種穩定劑系統或這些的組合來使其處於最佳狀態，如此這些材料可被加工而得到工業上適用的最終產物。

在此可以 PVC 聚合反應作為含鹵素聚合物之聚合反應的一個例子。在 PVC 聚合反應中，聚合物大多數是在水性系統中以懸浮、微懸浮或乳化 PVC 的形式製備。在此方法中，係將單體添加至由聚合催化劑（引發劑）、分散系統、防黏劑、（保護性）膠體或分散劑之混合物所組成的水性聚合媒質中，並進行聚合反應。一旦反應結束，所形成之聚合物便藉由噴霧乾燥加工而得到聚合物粉末，或者是藉由過濾、離心或類似分離步驟來離析，並在適當時加以清洗，最後於高溫下乾燥。

乾燥一般會致使將第一種熱應力加諸於聚合物上，因此原則上應該要非常溫和地進行，以避免乙烯基聚合物的熱降解及伴隨的脫色。

乾燥可得到白色或接近白色的細微粉末，其之後可用

其他添加劑、加工助劑以及熱或光穩定劑加以處理，並可在熔體中或在輥上、在捏煉機、擠壓機或其他設備中用熱加工，以得到所想要的最終產物（模塑物等等）。

供特殊應用的最佳聚合物混合物僅可藉由添加一些添加劑、改性劑及/或其他不同類型的穩定劑來得到。

迄今，聚合物一直都是在從聚合反應器的水性反應媒質中離析之後才被穩定化，因為一直沒有可與聚合媒質相容或可溶於其中的可用穩定劑。通常係使用以水為主的聚合媒質。迄今所使用的穩定劑系統不僅是與聚合媒質不相容或不溶於其中，而且與聚合程序亦不相容，或不夠相容。這表示它們會導致聚結（聚合物分散液的破碎），或甚至是抑制聚合反應，因而造成產率損失或變差。因此想要穩定聚合物分散液的嘗試迄今一直是不成功的。

JP 61-009451 指出一種特別用於 PVC 的穩定劑系統，其係由乙醇胺與過氯酸的組合所構成。此涉及具有銨鹽結構的過氯酸鹽，且這些可藉由將一級、二級或三級乙醇胺添加至過氯酸溶液來獲得。

銨過氯酸鹽為一般的化合物，其對熱和振動敏感，因此伴隨有某種程度的爆炸風險，使得它們並不適合塑膠加工中的大規模工業應用。這種組合只有在聚合反應已經結束後使用，因為這些成份對於聚合程序有不利的效應。成份所必須使用的莫耳比亦嚴重地限制該穩定劑組合的理想使用範圍。

EP 0 281 210 敘述一種由抗氧化劑均質化懸浮液所構成

的穩定劑系統，其不溶於聚合混合物中，且必須在快到氯乙烯聚合反應終點時才添加至改性聚合混合物中，但在對抗已知的 PVC 離子熱降解作用方面並不具效果。

US 4,252,705 揭示 PVC 用穩定劑系統，但此等係以不溶的 N,N'-二苯脲為主，而嚴重地限制所得 PVC 的應用範圍。

其他常用於成品 PVC 粉末之後穩定化的添加劑因為有不相容性或水解而無法使用。

舉例言之，含鹵素聚合物 PVC 可藉許多添加劑使之穩定。重金屬鉛、鋇及鎘之化合物特別適合此目的之用，但現今因環境因素或由於其重金屬含量而有所爭議；亦已知有其他以 Ca/Zn 或錫為主或是以有機材料為主的穩定化系統，但因上述原因而無法用於預穩定作用中（參見”塑膠添加劑 (Kunststoffadditive)”，R. Gachter/H. Muller，Carl Hanser 出版社，第 3 版，1989，第 303-311 頁(亦見 2001 年的第 4 版)；”塑膠手冊 PVC (Kunststoff Handbuch PVC)”，第 2/1 卷，W. Becker/D. Braun，Carl Hanser 出版社，第 2 版，1985，第 531-538 頁；及 Kirk-Othmer：“化學技術百科全書 (Encyclopedia of Chemical Technology)”，第 4 版，1994，第 12 卷，熱穩定劑，第 1071-1091 頁)。

現在已經發現，含鹵素聚合物的穩定化可在聚合媒質仍然存在時，在從母液離析聚合物之前或在聚合物分散液破壞（破碎）之前進行。就本發明之目的而言，通稱”聚合媒質”係涵蓋：分散系統、膠體系統、乳化系統或懸浮系統

，亦即可在含鹵素單體之聚合反應期間出現的各種不同系統。含鹵素單體之聚合反應一詞，亦涵蓋含鹵素單體與一或多種不含鹵素單體或此等之混合物的共聚合反應。

這表示，即使反應媒質大部份是水性的，穩定化仍可在聚合反應之前、期間或之後進行。

令人驚訝地，這種對於聚合反應為外來材料的添加，對聚合媒質並無不利效應。對於聚合反應活性和聚合物產率也沒有任何不利的效應，事實上在某些情況中發現到產率更高。

【發明內容】

本發明因此提供一種製備含鹵素單體之穩定懸浮/乳化聚合物之方法，其中係在聚合程序之前、期間或之後隨即添加與聚合媒質相容的聚合物穩定劑混合物。

為此目的，係藉由一般實驗室方法將穩定劑系統添加或溶於聚合媒質中，直接以固體或固體混合物形式，或以溶於懸浮媒質，或分別地溶於與聚合媒質相容之溶質中的溶液或分散液形式來添加。此添加可在聚合反應之前、期間或之後進行。然後在適當時，將分散媒質分離除去，並乾燥聚合產物。使用常用的工業方法，例如過濾、離心或較佳的噴霧乾燥等來除去分散媒質。這可得到穩定劑系統與聚合物的極均質混合物，而且甚至在聚合物粉末所需的初次乾燥期間，穩定劑即可開始發揮它的穩定化作用，因而避免在乾燥程序期間的熱降解作用。除此之外，其對於聚合物中的摻混作用，係比迄今曾經進行過的方法更為徹

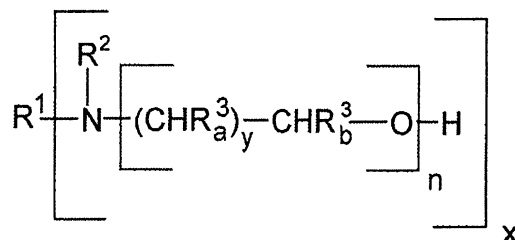
底，而且不會使穩定劑系統與聚合物接觸，直到乾燥完成為止。這種穩定劑系統與聚合物均質接觸的結果是，對於要將穩定劑摻入聚合物網絡中所加諸於聚合物上的起始熱應力實質上較小；事實上，這種應力可被完全避免，因為熱塑形可直接進行，而無須進一步的穩定化作用。雖然如此，必要時，亦有可能以平常方式將相同的額外穩定化材料隨後添加至所得聚合物粉末中。

已經發現到，與聚合媒質相容的穩定劑混合物，亦即與聚合反應之分散/乳化系統及與聚合程序相容者，可用於本發明的方法中。詳言之，這些穩定劑系統可為水溶性及分散液相容性的系統。

【實施方式】

本發明因此提供一種製備含鹵素單體之穩定懸浮/乳化聚合物之方法，其中係在聚合程序之前、期間或之後隨即添加與聚合媒質相容的聚合物穩定劑混合物，本方法特徵在於聚合物穩定劑混合物至少包含：

- a) 一種過氯酸鹽，及
- b) 一種下式(I)之烷醇胺



其中

$x = 1、2$ 或 3 ；

$y = 1, 2, 3, 4, 5$ 或 6 ;

$n = 1$ 至 10 ;

R^1, R^2 彼此獨立地 = H, C_1-C_{22} -烷基、 $-[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-H, -[-(CHR^3_a)_y-CHR^3_b-O-]_n-CO-R^4, C_2-C_{20}$ -烯基、 C_2-C_{18} -醯基、 C_4-C_8 -環烷基（其可在 β -位上具有 OH 取代度）、 C_6-C_{10} -芳基、 C_7-C_{10} -烷芳基或 C_7-C_{10} -芳烷基，或者，若 $x = 1$ ， R^1 與 R^2 亦可與 N 一起形成一個 4 至 10 員的封閉環，其係由碳原子與（適當時）至高 2 個雜原子所組成，或者，若 $x = 2$ ， R^1 亦可為 C_2-C_{18} -伸烷基，其在兩 β -碳原子上可具有 OH 取代度及/或可被一或多個 O 原子及/或一或多個 NR^2 基團中斷，或為經二羥基取代之四氫伸聯環戊二烯基、經二羥基取代之乙基伸環己基、經二羥基取代之伸 $4,4'$ -(雙酚 A 二丙基醚)基、伸異佛爾酮基、二甲基伸環己基、二環己基亞甲基或 $3,3'$ -二甲基二環己基亞甲基，以及若 $x = 3$ ，則 R^1 亦可為經三羥基取代之(異氰脲酸三-N-丙酯)三基；

R^3_a 與 R^3_b 彼此獨立地 = C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_6 -烯基、 C_6-C_{10} -芳基、 H 或 CH_2-X-R^5 ，其中 $X = O, S, -O-CO-$ 或 $-CO-O-$ ；

$R^4 = C_1-C_{18}$ -烷基/烯基或苯基；及

$R^5 = H, C_1-C_{22}$ -烷基、 C_2-C_{22} -烯基或 C_6-C_{10} -芳基，及/或

c) a)與 b)的鹽。

本發明亦提供一種使用與聚合媒質相容及/或溶於其中

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異丁胺或二異丁胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之戊胺或二戊胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異戊胺或二異戊胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之己胺或二己胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異己胺或二異己胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之庚胺或二庚胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異庚胺或二異庚胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之辛胺或二辛胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異辛胺或二異辛胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之壬胺或二壬胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異壬胺或二異壬胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之癸胺或二癸胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異癸胺或二異癸胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十一胺或雙十一胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異十一胺或二異十一胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十二胺或雙十二胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異十二胺或二異十二胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十三胺或雙十三胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異十三胺或二異十三胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十四胺或雙十四胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十六胺或雙十六胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十八胺或雙十八胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之二十胺或雙二十胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之二十二胺或雙二十二胺。

與二乙醇胺或二異丙醇胺反應二次之異氰脲酸三縮水甘油酯。

優先選擇係給予其中 R^3_a 與 R^3_b 彼此獨立地 = H 或甲基且 $y = 1$ 的三烷醇胺和單烷基/烯基二烷醇胺及烷醇胺。

根據本發明，亦可能使用是其中 $x = 2$ 之通式(I)化合物，亦即每分子含有二個羥烷基胺基的化合物。這些化合物的實例包括：N,N,N',N'-肆(2-羥基乙基)伸乙基二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥基-1-丙基)伸乙基二胺、N,N,N',N'-肆(2-羥基乙基)伸丙基二胺和 N,N,N',N'-肆(2-羥基-1-丙基)伸丙基二胺及 N,N,N',N'-肆(2-羥基乙基)伸己基二胺，優先選擇係給予 1,6-伸己基二胺或 1,8-伸辛基二胺或新戊烷二胺與氧化乙烯或與氧化丙烯之四次反應，或是雙胺基甲基環己烷或異佛爾酮二胺或 4,4'-二胺基二環己基甲烷或 3,3'-二甲基-4,4'-二胺基二環己基甲烷之類似反應。

根據本發明，亦可能使用其中 $x = 3$ 之通式(I)化合物，亦即每分子含有三個羥烷基胺基者。這些化合物的一個實例為異氰脲酸三縮水甘油酯與單或二乙醇胺或單或二丙醇胺之反應產物。

通式(I)烷醇胺為可購得之化學品，或可藉已知方法經由適當胺或氨的 N-烷基化反應而製得（參見 Kirk & Othmer，第 2 卷，烷醇胺）。

較佳的通式(I)烷醇胺的實例有：參(2-羥基乙基)胺、參(2-羥基-1-丙基)胺、雙(2-羥基乙基)-2-羥基-1-丙胺、N-正丁基-N,N-雙(2-羥基乙基)胺、N,N-雙(正丁基)-N-二(2-羥基乙

基)胺、N-(3-正丁氧基-2-羥基-1-丙基)-N,N-雙(2-羥基乙基)胺、N-(1,3-二羥基-2-羥甲基-2-丙基)-N,N-雙(2-羥基乙基)胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-N-棕櫚胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-N-油胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-N-硬脂胺、N,N-雙(2-羥基乙基)-N-硬脂胺、N-(2-羥基乙基)嗎啉與 N-(2,3-二羥基-1-丙基)嗎啉、雙羥乙基哌啶或雙羥異丙基哌啶，及縮水甘油醚與單或二烷基胺或氨之反應產物，以及自其衍生之烷醇胺，如乙醇胺、二乙醇胺、單與二正丙醇胺及單與二異丙醇胺。

特別優先選擇係給予烯烴氧化物如氧化丁烯、氧化丁二烯、氧化己烯、氧化己二烯、氧化辛烯、氧化辛二烯、氧化癸烯、氧化十二烯、氧化十四烯、氧化十六烯、氧化十八烯、氧化二十烯和氧化二十二烯及環氧硬脂醇等與二乙醇胺或二異丙醇胺之加成產物，亦給予在 β -位上具有 OH 官能度之其他化合物，如 N-(2-羥基十六烷基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-癸氧基丙基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺及雙-N-(2-羥基-3-苯氧基丙基)乙醇胺。

此清單僅供作實例。

過氯酸鹽為熟諳此技藝者所已知者。實例為具有分子式 $M(\text{ClO}_4)_n$ 者，其中 M 為 H、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Ce 或 NH_4 ；n 依 M 之價數所需而為 1、2 或 3。當本發明使用水性聚合媒質時，亦可使用過氯酸銨水溶液或過氯酸水溶液。

在此可使用過氯酸鹽之各種常用供應形式（調配物）

；例如鹽或溶於水或有機溶劑中之溶液。這些過氯酸鹽調配物的其他實例為利用醇類（多元醇、環糊精）或利用醚醇類或酯醇類或冠醚使之溶解或錯合的過氯酸鹽。其他具體實例係敘述於 EP 0 394 547、EP 0 457 471 和 WO 94/24200 中。

最好係使用鈉/鉀過氯酸鹽。

藉由這些方法所製備的預穩定聚合物組成物同樣係由本發明提供，且特色在於含鹵素聚合物與穩定劑系統在經受任何熱應力之前的均質混合，此係先前未達成者。迄今摻混穩定劑混合物所需的第一個步驟因此被省略，同時所製得的聚合物係直接立即可用。穩定劑混合物在此處聚合物中的分佈幾乎是均勻的。本發明的聚合物組成物包括預穩定聚合物的分散液和乾燥形式的預穩定聚合物。

以 100 重量份 PVC 為基準，有利的是使用 0 至 8 重量份，較佳 0.05 至 5 重量份，特別是 0.1 至 2 重量份的列於 (b) 中之通式 (I) 化合物，以達到含氯聚合物在這些組成物中的穩定化。列於 (a) 中之過氯酸鹽的使用量，以 100 重量份 PVC 為基準，可為 0.01 至 3 重量份，特佳是 0.01 至 2 重量份。最後，可使用份量從 0.01 至 5 重量份，較佳從 0.1 至 2 重量份的列於 (c) 中之 a) 與 b) 的鹽。

本發明亦提供一種製備立即可用聚合物混合物（配混材料）之方法，其中，在本發明之預穩定化之後，利用習用穩定劑及/或添加劑來進行後續的聚合物額外穩定作用。結果得到立即可用聚合物混合物，其中係將另外的穩定劑

及/或添加劑添加至事先經熱穩定的預穩定聚合物中。這些聚合物混合物亦被包含在本發明之內，其特色在於經最佳化的熱與光學性質，一個例子是，當最初的熱應力發生時，該預穩定化作用對於起始顏色具有合適的效應。

可用於後穩定化程序中的穩定劑及/或添加劑的實例有：亞磷酸酯、多元醇與雙糖醇、縮水甘油化合物、菱水鎂鋁石、沸石（鹼金屬或鹼土金屬的鋁矽酸鹽）、填料、金屬皂、鹼金屬或鹼土金屬的其他化合物、填料/顏料、潤滑劑、增塑劑、顏料、環氧化脂肪酯與其他環氧化合物、抗氧化劑、UV 吸收劑、光穩定劑、螢光增白劑、濕潤劑、抗沈降劑及發泡劑。這些外加成份之實例係在下文中列舉與解釋（參見 E. J. Wickson 所著之“PVC 調配手冊”(Handbook of PVC Formulating, John Wiley & Sons, New York 1993)）。

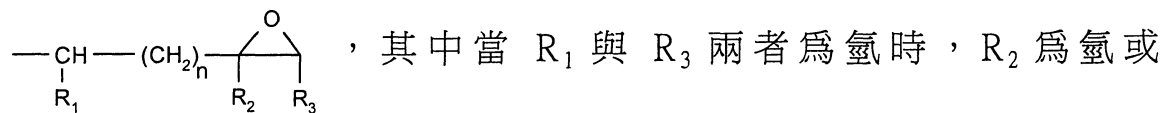
多元醇與雙糖醇

此類可能化合物之實例有：新戊四醇、二新戊四醇、三新戊四醇、三羥甲基乙烷、雙(三羥甲基丙烷)、聚乙烯醇、雙(三羥甲基乙烷)、三羥甲基丙烷、糖類、糖醇。當然，優先選擇係給予雙糖醇。

亦可能使用多元醇糖漿，如山梨醇糖漿、甘露糖醇糖漿及麥芽糖醇糖漿。以 100 重量份 PVC 為基準，多元醇用量之實例為 0.01 至 20 重量份，最好是 0.1 至 20 重量份，且尤其是 0.1 至 10 重量份。

縮水甘油化合物

此等包含直接鍵結至碳、氧、氮或硫等原子之縮水甘油基



甲基且 $n = 0$ ，或者當 R_1 與 R_2 一同為 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 或 $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$ 時，則 R_2 為氫且 n 為 0 或 1。

最好是使用具有二個官能基之縮水甘油化合物。然而，原則上亦可能使用具有一個、三個或更多個官能基之縮水甘油化合物。

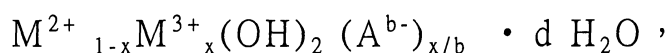
主要係使用具有芳族基團之二縮水甘油化合物。

以 100 重量份 PVC 為基準，末端環氧化合物之用量較佳為至少 0.1 份，更佳為 0.1 至 50 重量份，最好為 1 至 30 重量份，且尤其是 1 至 25 重量份。

菱水鎂鋁石

這些化合物之化學組成為熟諳此技藝者已知，例如得知於專利 DE 3 843 581、US 4,000,100、EP 0 062 813 及 WO 93/20135。

得自菱水鎂鋁石系列之化合物可由下通式描述：



其中

M^{2+} = 一或多種選自 Mg、Ca、Sr、Zn 及 Sn 所成群組之金屬，

M^{3+} = Al 或 B，

A^n 價數 n 之陰離子，

b 為 1 至 2 之數，

$0 < x < 0.5$ ，

d 為 0 至 20 之數。

優先選擇係給予其中

$A^n = OH^-$ 、 ClO_4^- 、 HCO_3^- 、 CH_3COO^- 、 $C_6H_5COO^-$ 、 CO_3^{2-} 、 $(CHOHCOO)_2^{2-}$ 、 $(CH_2COO)_2^{2-}$ 、 $CH_3CHOHCOO^-$ 、 HPO_3^- 或 HPO_4^{2-} 之化合物。

菱水鎂鋁石之實例有：

$Al_2O_3 \cdot 6MgO \cdot CO_2 \cdot 12H_2O$ (i)、 $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13} \cdot CO_3 \cdot 3 \cdot 5H_2O$ (ii)、 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 9H_2O$ (iii)、 $4MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 6H_2O$ 、 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 8-9H_2O$ 及 $ZnO \cdot 3MgO \cdot Al_2O_3 \cdot CO_2 \cdot 5-6H_2O$ 。

極特別優先選擇係給予下列種類：Alkamizer 2、Alkamizer P 93-2 (得自 Kyowa) 及 L-CAM (經鋰改性之菱水鎂鋁石，得自富士(Fuji))。最好使用無水菱水鎂鋁石。

沸石 (鹼金屬及/或鹼土金屬之鋁矽酸鹽)

此等可由通式 $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O$ 描述，其中 n 為陽離子 M 上之價數；

M 為第一或第二主族的元素，例如 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr 或 Ba；

y : x 為 0.8 至 15 之數，較佳為 0.8 至 1.2；及

w 為 0 至 300 之數，較佳為 0.5 至 30。

沸石之實例為下列各式之鈉鋁矽酸鹽：

$Na_{12}Al_{12}Si_{12}O_{48} \cdot 27 H_2O$ [沸石 A]； $Na_6Al_6Si_6O_{24} \cdot 2 NaX \cdot 7.5 H_2O$ ， $X = OH$ 、鹵素、 ClO_4 [方鈉石]； $Na_6Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 24 H_2O$ ； $Na_8Al_8Si_{40}O_{96} \cdot 24 H_2O$ ； $Na_{16}Al_{16}Si_{24}O_{80} \cdot 16 H_2O$ ；

$\text{Na}_{16}\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_{56}\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}\cdot 250\text{H}_2\text{O}$ [沸石 Y] ;

$\text{Na}_{86}\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}\cdot 264\text{H}_2\text{O}$ [沸石 X] ;

或為可經由用 Li 原子、K 原子、Mg 原子、Ca 原子、Sr 原子或 Zn 原子部份或完全交換 Na 原子所製得之沸石，例如 $(\text{Na},\text{K})_{10}\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}\cdot 20\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 30\text{H}_2\text{O}$; $\text{K}_9\text{Na}_3[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ 。

極特別優先選擇係給予 Na 沸石 A 和 Na 沸石 P 。

以 100 重量份含鹵素聚合物為基準，菱水鎂鋁石及/或沸石可以例如 0.1 至 20 重量份，最好是 0.1 至 10 重量份且尤其是 0.1 至 5 重量份的量使用。

填料

所使用的是諸如碳酸鈣、白雲石、矽灰石、氧化鎂、氫氧化鎂、矽酸鹽、瓷土、滑石、玻璃纖維、玻璃珠、木粉、雲母、金屬氧化物或金屬氫氧化物、碳黑、石墨、岩粉、重晶石、玻璃纖維、滑石、高嶺土和白堊之類的填料。優先選擇係給予白堊（PVC 調配手冊(HANDBOOK OF PVC FORMULATING, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, Inc., 1993)第 393-449 頁）和增強劑（塑膠添加劑手冊(TASCHENBUCH der Kunststoffadditive, R. Gachter & H. Muller, Carl Hanser, 1990)第 549-615 頁）。

以 100 重量份 PVC 為基準，填料可以較佳至少一重量份，例如 5 至 200 重量份，最好是 5 至 150 重量份且尤其是 5 至 100 重量份的量使用。

金屬皂

金屬皂主要是金屬羧酸鹽，較佳是相當長鏈羧酸的鹽。此等之著名實例為硬脂酸鹽和月桂酸鹽，還有油酸鹽及相當短鏈脂族或芳族羧酸如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、己酸、山梨酸；草酸、丙二酸、琥珀酸、穀胺酸、己二酸、反丁烯二酸、檸檬酸、苯甲酸、水楊酸、鄰苯二甲酸、苯連三酸、偏苯三酸、1,2,4,5-苯四酸的鹽類。

應提及之金屬有：Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Ce 及稀土金屬。經常使用所謂的協同混合物，例如鋇/鋅穩定劑、鎂/鋅穩定劑、鈣/鋅穩定劑或鈣/鎂/鋅穩定劑。金屬皂可單獨使用或以混合物使用。常用金屬皂之綜述係見於 Ullmann 氏工業化學百科全書（Ullmann's Encyclopedia of industrial Chemistry），第 5 版，第 A16 卷（1985），第 361 頁及以下。

以 100 重量份 PVC 為基準，金屬皂或此等混合物可以例如 0.001 至 10 重量份，最好是 0.01 至 8 重量份，特佳為 0.05 至 5 重量份的量使用。

鹼金屬和鹼土金屬化合物

就本發明目的而言，此等主要是上述酸的羧酸鹽，以及相應的氧化物，或者分別為氫氧化物或碳酸鹽。此等與有機酸之混合物亦為可行者。實例有：LiOH、NaOH、KOH、CaO、Ca(OH)₂、MgO、Mg(OH)₂、Sr(OH)₂、Al(OH)₃、CaCO₃ 及 MgCO₃（以及鹼式碳酸鹽，例如白鎂氧和碳鈣鎂礦），以及 Na 和 K 之脂肪酸鹽。在鹼土羧酸鹽和 Zn 羧酸鹽之情況中，亦可能使用此等與 MO 或 M(OH)₂（M = Ca、

Mg、Sr 或 Zn) 之加合物，即所謂的”高鹼性”化合物。除了根據本發明之穩定劑外，最好使用鹼金屬羧酸鹽、鹼土金屬羧酸鹽及/或鋁羧酸鹽。

潤滑劑

可能潤滑劑之實例為：褐煤蠟、脂肪酸酯、PE 蠟、醯胺蠟、氯代鏈烷烴、甘油酯與鹼土金屬皂及脂肪酮，以及列舉於 EP 0 259 783 之潤滑劑或潤滑劑組合。以硬脂酸鈣較佳。

增塑劑

有機增塑劑之實例為選自於下列群組者：

- A) 鄰苯二甲酸酯：例如較佳為鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯、二異壬酯及二異癸酯，亦以常用縮寫 DOP (鄰苯二甲酸二辛酯，鄰苯二甲酸二-2-乙基己酯)、DINP (鄰苯二甲酸二異壬酯)、DIDP (鄰苯二甲酸二異癸酯) 等為人所知。
- B) 脂族二羧酸之酯類，特別是己二酸、壬二酸和癸二酸之酯類：較佳為己二酸二-2-乙基己酯及己二酸二異辛酯。
- C) 偏苯三酸酯，例如偏苯三酸三-2-乙基己酯、偏苯三酸三異癸酯 (混合物)、偏苯三酸三異十三酯、偏苯三酸三異辛酯 (混合物)，以及偏苯三酸三-C₆-C₈-烷基酯、三-C₆-C₁₀-烷基酯、三-C₇-C₉-烷基酯及三-C₉-C₁₁-烷基酯。常用縮寫為 TOTM (偏苯三酸三辛酯，偏苯三酸三-2-乙基己酯)、TIDTM (偏苯三酸三異癸酯) 及 TITDTM (偏苯三酸三異十三酯)。
- D) 環氧增塑劑：這些主要是環氧化不飽和脂肪酸，例如環

氧化大豆油。

E) 聚合物增塑劑：製備聚酯增塑劑最常用的原料為：二羧酸，如己二酸、鄰苯二甲酸、壬二酸或癸二酸；二醇，如1,2-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、新戊二醇及二乙二醇。

F) 磷酸酯：這些酯類之定義係示於上述“塑膠添加劑手冊”（Taschenbuch der Kunststoffadditive）第 5.9.5 章，第 408-412 頁中。這些磷酸酯類之實例有：磷酸三丁酯、磷酸三-2-乙基丁酯、磷酸三-2-乙基己酯、磷酸三氯乙酯、磷酸 2-乙基己基二苯酯、磷酸甲苯基二苯酯、磷酸三苯酯、磷酸三甲苯酯及磷酸參二甲苯酯。優先選擇係給予磷酸參(2-三乙基己基)酯及得自汽巴特用化學品之 Reofos[®] 50 和 Reofos[®] 95。

G) 氯化碳氫化合物（鏈烷烴）

H) 碳氫化合物

I) 一元酯，例如油酸丁酯、油酸苯氧基乙酯、油酸四氫糠酯及烷基磺酸酯。

J) 乙二醇酯類，例如苯甲酸二乙二醇酯。

這些增塑劑之定義及其實例係示於“塑膠添加劑手冊”（Kunststoffadditive, R. Gachter/H. Muller, Carl Hanser 出版社，第 3 版，1989）第 5.9.6 章，第 412-415 頁及“PVC 技術”（PVC Technology, W. V. Titow, 第 4 版，Elsevier 出版，1984）第 165-170 頁中。亦可能使用各種增塑劑之混合物。

以 100 重量份 PVC 為基準，增塑劑可以例如 5 至 20 重

量份，最好是 10 至 20 重量份的量使用。剛性或半剛性 PVC 較佳包含至高 10%，特佳至高 5 重量%之增塑劑，或者無增塑劑。

顏料

適當物質為熟練工作者所已知。無機顏料之實例為 TiO_2 、以氧化鋯為主之顏料、 BaSO_4 、氧化鋅（鋅白）與鋅鋇白（硫化鋅/硫酸鋇）、碳黑、碳黑-二氧化鈦混合物、氧化鐵顏料、 Sb_2O_3 、 $(\text{Ti}, \text{Ba}, \text{Sb})\text{O}_2$ 、 Cr_2O_3 、尖晶石如鈷藍和鈷綠、 $\text{Cd}(\text{S}, \text{Se})$ 、群青。有機顏料之實例為偶氮顏料、酞菁顏料、喹吡啶酮顏料、卟啉顏料、二酮吡咯并吡咯顏料及蔥醌顏料。微粒化形式之 TiO_2 亦為較佳者。定義與進一步說明係見於“PVC 調配手冊”（Handbook of PVC Formulating, E. J. Wickson, John Wiley & Sons, New York, 1993）中。

亞磷酸酯

有機亞磷酸酯為用於含氯聚合物之已知共穩定劑。此等之實例有：亞磷酸三辛酯、三癸酯、參十二酯、參十三酯、參十五酯、三油酯、三硬脂酯、三苯酯、三月桂酯、三羥甲苯基、參(壬基苯)酯、參(2,4-第三丁基苯)酯及三環己酯。

其他適當亞磷酸酯為各種混合的亞磷酸芳基二烷基酯或烷基二芳基酯，例如：亞磷酸苯基二辛酯、苯基二癸酯、苯基雙十二酯、苯基雙十三酯、苯基雙十四酯、苯基雙十五酯、辛基二苯酯、癸基二苯酯、十一烷基二苯酯、十二烷基二苯酯、十三烷基二苯酯、十四烷基二苯酯、十五

烷基二苯酯、油基二苯酯、硬脂基二苯酯及十二烷基雙(2,4-二第三丁基苯)酯。

最好亦使用各種二元醇或多元醇之亞磷酸酯：例如二亞磷酸四苯基二丙二醇酯、聚亞磷酸二丙二醇苯酯、二亞磷酸四異癸基二丙二醇酯、亞磷酸參(二丙二醇)酯、二亞磷酸四羥甲基環己醇癸酯、二亞磷酸四羥甲基環己醇丁氧基乙氧基乙酯、二亞磷酸四羥甲基環己醇壬基苯酯、二亞磷酸雙(壬基苯基)二(三羥甲基丙烷)酯、二亞磷酸雙(2-丁氧基乙基)二(三羥甲基丙烷)酯、三亞磷酸參異氰脲酸(羥乙)酯十六酯、二亞磷酸二癸基新戊四醇酯、二亞磷酸二硬脂基新戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二第三丁基苯基)新戊四醇酯，以及這些亞磷酸酯之混合物，以及實驗組成爲 $(H_{19}O_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{12,13}H_{25,27})_{1.5}$ 或 $[C_8H_{17}-C_6H_4-O-]_2P[i-C_8H_{17}O]$ 、 $(H_{19}O_9-C_6H_4O)_{1.5}P(OC_{9,11}H_{19,23})_{1.5}$ 之亞磷酸芳基/烷基酯混合物。

以 100 重量份 PVC 爲基準，有機亞磷酸酯之用量實例爲 0.01 至 10 重量份，最好是 0.05 至 5 重量份且尤其是 0.1 至 3 重量份。

環氧化脂肪酸酯及其他環氧化合物

本發明之穩定劑組合可另外且最好包含至少一種環氧化脂肪酸酯。此處之可能化合物尤其是天然來源脂肪酸之酯類（脂肪酸甘油酯），例如大豆油或菜子油。然而，亦可能使用合成產物，例如環氧化油酸丁酯。亦可使用環氧化聚丁二烯和聚異戊二烯，若需要亦可呈部份羥基化之形

式，或丙烯酸縮水甘油酯與甲基丙烯酸縮水甘油酯來作為均聚物或共聚物。這些環氧化合物亦可能已經應用於鋁鹽化合物；在此相關部份亦參見 DE-A-4 031 818。

抗氧化劑

烷基化一元酚，如 2,6-二第三丁基-4-甲基酚，烷基硫代甲基酚，如 2,4-二辛基硫代甲基-6-第三丁基酚，烷基化氫醌，如 2,6-二第三丁基-4-甲氧基酚，羥基化硫代二苯醚，如 2,2'-硫代雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，伸烷基雙酚，如 2,2'-亞甲基雙(6-第三丁基-4-甲基酚)，芞基化合物，如 3,5,3',5'-四第三丁基-4,4'-二羥基二芞基醚，羥芞基化丙二酸酯，如 2,2-雙(3,5-二第三丁基-2-羥芞基)丙二酸雙十八酯，羥芞基芳族烴，如 1,3,5-參(3,5-二第三丁基-4-羥芞基)-2,4,6-三甲基苯，三吡化合物，如 2,4-雙辛基巯基-6-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯胺基)-1,3,5-三吡，磷酸酯與亞磷酸酯，如 2,5-二第三丁基-4-羥芞基磷酸二甲酯，醯胺基酚，如 4-羥基金醯苯胺， β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸、 β -(5-第三丁基-4-羥基-3-甲基苯基)丙酸、 β -(3,5-二環己基-4-羥苯基)丙酸等之酯類，3,5-二第三丁基-4-羥苯基乙酸與一元或多元醇之酯類， β -(3,5-二第三丁基-4-羥苯基)丙酸之醯胺類，如 N,N'-雙(3,5-二第三丁基-4-羥苯基-丙醯基)伸己基二胺，維生素 E (生育酚) 及衍生物。

以 100 重量份 PVC 為基準，抗氧化劑用量之實例為 0.01 至 10 重量份，最好是 0.1 至 10 重量份，且尤其是 0.1 至 5 重量份。

UV 吸收劑和光穩定劑

此等之實例有：2-(2'-羥苯基)苯并三唑，如 2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑，2-羥基二苯酮，未經取代或經取代苯甲酸之酯類，如水楊酸 4-第三丁基苯酯、水楊酸苯酯，丙烯酸酯，鎳化合物，草醯胺，如 4,4'-二辛氧基草醯二苯胺、2,2'-二辛氧基-5,5'-二第三丁基草醯二苯胺，2-(2-羥苯基)-1,3,5-三吡，如 2,4,6-參(2-羥基-4-辛氧基苯基)-1,3,5-三吡、2-(2-羥基-4-辛氧基苯基)-4,6-雙(2,4-二甲基苯基)-1,3,5-三吡，立體受阻胺，如癸二酸雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯)、琥珀酸雙(2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酯)。

發泡劑

發泡劑之實例為有機偶氮化合物及有機亞胼基化合物、四唑、噁吡、靛紅酸酐，以及蘇打和碳酸氫鈉。優先選擇係給予偶氮二醯胺和碳酸氫鈉，以及其混合物。

衝擊改性劑及加工助劑、膠凝劑、抗靜電劑、殺生物劑、金屬減活劑、螢光增白劑、阻燃劑、防霧劑及相容劑之定義和實例係示於“塑膠添加劑”（Kunststoffadditive, R. Gachter/H. Muller, Carl Hanser 出版社，第 3 版，1989 與第 4 版，2001）、聚氯乙烯調配手冊（Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating, E. J. Wilson, J. Wiley & Sons, 1993）及“塑膠添加劑”（Plastics additives, G. Pritchard, Chapman & Hall, London，第 1 版，1998）等之中。

衝擊改性劑亦詳細描述於“PVC 之衝擊改性劑”（Impact Modifiers for PVC, J. T. Lutz/D. L. Dunkelberger, John Wiley

& Sons, 1992) 中。

所欲製備之預穩定含氯聚合物的實例有：

氯乙烯聚合物、偏二氯乙烯聚合物，結構中含有氯乙烯單元之乙烯基樹脂，如氯乙烯與脂肪酸乙烯酯（特別是乙酸乙烯酯）之共聚物，氯乙烯與(甲基)丙烯酸酯及與丙烯腈之共聚物，氯乙烯與二烯化合物及與不飽和二羧酸或其酸酐之共聚物，如氯乙烯與馬來酸二乙酯、反丁烯二酸二乙酯或馬來酸酐之共聚物，氯乙烯之後氯化聚合物及共聚物，氯乙烯和偏二氯乙烯與不飽和醛類、酮類及其他如丙烯醛、巴豆醛、乙烯基甲基酮、乙烯基甲基醚、乙烯基異丁基醚等化合物之共聚物；偏二氯乙烯聚合物及其與氯乙烯和其他可聚合化合物之共聚物；氯乙酸乙烯酯之聚合物和二氯二乙烯基醚之共聚物；乙酸乙烯酯之氯化聚合物，丙烯酸及經 α 取代丙烯酸之氯化聚酯；氯化苯乙烯如二氯苯乙烯之聚合物；氯化橡膠；乙烯之氯化聚合物；氯丁二烯之聚合物與後氯化聚合物，及此等與氯乙烯之共聚物，氯化天然或合成橡膠，以及所提及之聚合物與彼此之間或與其他可聚合化合物的混合物。就本發明之目的而言，PVC 包括與可聚合化合物如丙烯腈、乙酸乙烯酯或 ABS 之共聚物，這些材料可包括懸浮、本體或乳化等聚合物。優先選擇係給予 PVC 均聚物，或是與聚丙烯酸酯結合之 PVC 均聚物。

亦可使用 PVC 與 EVA、ABS 和 MBS 之接枝聚合物。其他較佳的基質為上述均聚物及共聚物（特別是氯乙烯均聚物）與其他熱塑性或/及彈性聚合物的混合物，特別是與

ABS、MBS、NBR、SAN、EVA、CPE、MBAS、PMA、PMMA、EPDM 的摻合物，及與特別是選自 ABS、NBR、NAR、SAN 及 EVA 所成群組之聚內酯的摻合物。用於共聚物之縮寫為熟練工作者所熟習，且具有下列意義：ABS：丙烯腈-丁二烯-苯乙烯；SAN：苯乙烯-丙烯腈；NBR：丙烯腈-丁二烯；NAR：丙烯腈-丙烯酸酯；EVA：乙烯-乙酸乙酯；其他可使用的特定材料為以丙烯酸酯為主之苯乙烯-丙烯腈共聚物（ASA）。

此處較佳者為包含所提及作為成份(i)和(ii)之 25 至 75 重量%PVC 和 75 至 25 重量%共聚物之混合物的聚合物組合物。由(i) 100 重量份 PVC 與(ii) 0 至 300 重量份 ABS 及/或經 SAN 改性之 ABS 和 0 至 80 重量份共聚物 NBR、NAR 及/或 EVA、PMA、PMMA（而特別是 EVA、PMA 和 PMMA）所組成的組成物為特別重要的成份。

可根據本發明伴隨使用且同時又為含氮聚合物之化合物，係為熟練工作者所熟知且係詳細描述於“塑膠添加劑”（Kunststoffadditive, R. Gachter/H. Muller, Carl Hanser 出版社，第 3 版，1989）；1999 年 3 月 17 日之 DE 197 41 778 和 EP-A 99 105 418.0 中，其特別以引用方式併入本文。

單體係藉由傳統乳化或懸浮聚合反應來使之聚合。關於聚合方法的更多細節可見於 DE 1 269 350 或 EP 0 281 201 中。常用的聚合引發劑大部份是用作自由基引發劑的過氧化或偶氮化合物。這些的實例有：過硫酸鹽、有機與無機過氧化物鹽類、過氧化氫、過碳酸鹽與過酯類、過氧化苯

甲醯、酮過氧化物、聚酯過氧化物、聚醚過氧化物、過氧化環己酮、過氧化甲乙酮、過氧氫化異丙苯、二醯基過氧化物及第三丁基過氧氫化物。本發明之預穩定化可配合工業上用於含鹵素單體聚合反應之相關方法來使用。

穩定劑系統係藉由一般實驗室方法來添加至或溶於聚合媒質中，直接以固體或固體混合物形式，或者以溶於懸浮媒質或分別溶於可與聚合媒質相容之溶劑中的溶液或分散液形式添加。此添加可在聚合反應之前、期間或之後進行。

下列方法可用來將穩定劑及/或穩定劑混入預穩定聚合物中：乳化或分散方法（一個例子是糊狀混合物的使用）；在混合額外成份期間的乾料混合物方法；直接添加至加工裝置（例如壓延機、混合器、捏煉機、擠出機或諸如此類）的方法；或涉及溶液或熔體，或已知為無塵或單組份形式之薄片或丸粒的方法。

包含所有添加劑之立即可用聚合物混合物，所知為配混聚合物材料者，可以本身已知之方式製得，而為此目的可利用本身已知之設備，如上述的加工裝置，來進一步混雜穩定劑及/或添加劑與預穩定 PVC。這些穩定劑或添加劑可個別添加或以混合物添加，或者以所知為母料的形式添加。

藉本發明所製備之立即可用 PVC 可用已知方式使之成為所想要的形式。這些方法的實例有：研磨、壓延、擠出、注射模塑及紡絲，以及擠壓吹塑。經穩定之 PVC 亦可被

加工成發泡體。

藉本發明所製備之立即可用 PVC 特別適合的用途實例有：中空製品（瓶子）、包裝薄膜（熱成形薄膜）、吹塑薄膜、管材、發泡體、重質型材（窗框）、薄牆型材、建築型材、薄膜（包括聚氯乙烯熱塑塑料薄膜(Luvitherm)）、PVC 管、型材、副材、配件、事務用片材及設備罩殼（電腦和家庭用品）。本發明之 PVC 特別適合半剛性與撓性調配物，尤其是供電纜護套、電纜絕緣層、地板覆蓋物、壁紙、汽車零件、撓性薄膜、注射模塑物及軟管所用之撓性調配物形式，這些是特佳者。在半剛性調配物形式中，本發明之 PVC 特別適合用於裝飾薄膜、發泡體、農用片材、軟管、密封型材及事務用片材。

本發明之 PVC 作為塑料溶膠之應用實例為人造革、地板覆蓋物、織物塗層、壁紙、螺管塗層及汽車用底封層。

本發明之經穩定立即可用 PVC 於燒結 PVC 應用的實例為用於塑料溶膠調配物、半剛性及撓性調配物之脂膏、塗凝模具及螺管塗層。

關於這點之更多細節，參見”塑膠手冊 PVC (Kunststoffhandbuch PVC)”，第 2/2 卷，W. Becker/H. Braun，第 2 版，1985，Carl Hanser 出版社，第 1236-1277 頁。

以下實施例係說明本發明而非限制之。在說明之其餘部份中，份數與百分比等數據係以重量為基準。

實施例

表 1

所使用的穩定劑

穩定劑	名稱
1	三乙醇胺 + 13% 過氯酸鈉單水合物
2	三乙醇胺
3	過氯酸鈉單水合物
4	油基二乙醇胺 + 13% 過氯酸鈉單水合物
5	油基二乙醇胺
6	三異丙醇胺 + 13% 過氯酸鈉單水合物
7	三異丙醇胺
8	三正辛胺
9	碳酸鈉
10	二苯脲

實施例 1

預穩定 PVC 粉末之製備

在 500 毫升不銹鋼壓熱釜中，藉自由基聚合反應從單體氯乙烯（VCM）製備懸浮 PVC（SPVC）。下列反應參數保持用對所有的實驗：

- 溫度：57.2°C
- 攪拌速率：1 800 rpm
- 懸浮媒質：2% Methocel F-50（溶於水的羥丙基甲基纖維素，以 NOXOL（聚乙烯醇）作為防結塊劑）
- 反應時間：約 210 分鐘
- 轉化率：約 80%。

有二種不同的引發劑系統用於自由基聚合反應中。

實驗序列 1：Esperox 939 M（過氧新癸酸異丙苯酯的 75%

強度溶液)

實驗序列 2: Espercarb S 840 M (過氧二碳酸二-2-乙基己酯的 75%強度溶液)

(二者皆為市面上可購自 Crompton 用於自由基聚合反應的引發劑)。

如表 2 所示者，引發劑係以佔 VCM 0.1 或 0.12 重量% 來使用。

列於表 1 之穩定劑，在各情況中為佔 VCM 0.5 重量%，係在不同時間添加，可在聚合反應開始時，或是當轉化已達到約 80%時(在“反應終點”時)。

一旦聚合程序已經結束，將固體聚合物濾出、洗滌及乾燥，得到細微白色粉末，對其測試熱穩定性 (DHC，靜熱試驗) 和可加工性 (貼板 + 薄膜生產)。

熱穩定化試驗/脫氯化氫試驗

使以此方式製得之 PVC 粉末於 180°C 接受 DIN 53381 之脫氯化氫試驗 (DHC) (見表 2.0)。

靜熱試驗

取 45 克“PVC 粉末”與 15 克鄰苯二甲酸二異壬酯 (DINP)、0.1 克硬脂酸鈣和 0.15 克 Loxiol 克 71 S (己二酸新戊醇酯 = 複合酯潤滑劑) 一起於 180°C 下軋製 3 分鐘。從所得 PVC 膠片取得厚度 0.5 毫米的試驗條，然後經由 ASTM D1925-70 之黃度指數 (YI) 來測定顏色 (見表 2.0 和表 2.1)。

表 2.0

PVC 粉末	引發劑	穩定化	粉末之 DHC		膠片的顏色 (YI 值)*
			10 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	200 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	
1)	Esperox 939 M 0.10 重量%	-	14	35	27.39
5)	Espercarb S 840 M 0.12 重量%	-	8	27	21.87
9)	Esperox 939 M 0.10 重量%	1 [⊙]	17	42	15.44
11)	Espercarb S 840 M 0.12 重量%	1 [⊙]	30	51	18.32
15)	Esperox 939 M 0.10 重量%	4 [⊙]	21	53	14.64

* 高數值表示不佳的起始顏色

① 在聚合反應起點添加

② 在聚合反應終點添加

實驗 9、11 和 15 (根據本發明) 顯示在熱穩定性方面顯著的優越性(在 10 和 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 有較長的誘導時間)及所製得膠片的較佳起始顏色 (YI 值)。

表 2.1

PVC 粉末	說明	穩定化	脫色而無後穩定作用 (YI 值)*		脫色且有後穩定作用** (YI 值)*	
			5 分鐘	30 分鐘	5 分鐘	30 分鐘
參照組	得自 EVC 之 Evipol SH 7020 ***	無預穩定化	16	47	7	15
15)	Esperox 939 引發劑 0.1 重量%	4 [⊙]	6	28	5	7
13)	Esperox 939 引發劑 0.1 重量%	1 [⊙]	8	40	5	7

* 高數值表示不佳的起始顏色

** 得自 Crompton 乙烯基添加劑公司的 Mark BZ 561 Ba/Zn 穩定劑

*** 得自 EVC 的習用 SPVC (無預穩定化)

- ① 在聚合反應起點添加
- ② 在聚合反應終點添加

很清楚地，預穩定 PVC 的 PVC 等級顯示在使用習用後穩定化系統時有顯著的優點，而且即使沒有後穩定化仍已經顯著地改良熱穩定性。

實施例 2

PVC 粉末 3 之製備

使由 50 克約 50% 固體 PVC 和 50% 水所構成水性分散液與添加劑如 4-烷基苯磺酸衍生物/防結塊劑/聚合反應輔助劑及 0.125 克穩定劑所製得的混合物 (如表 1 所述) 於 80°C 攪拌 60 分鐘。然後使此混合物在結晶皿中於約 20°C 乾燥 (粉末 3)。

脫氯化氫試驗

然後使如是製備之 PVC 粉末於 180°C 接受 DIN 53381 之脫氯化氫試驗 (DHC)。結果見於表 3。

表 3

穩定劑	DHC 10 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] 分鐘
無穩定劑	14
1	50
2	44
3	10
4	35
5	25
6	38
7	28
8	16
10	15

可根據本發明使用之各穩定劑混合物皆顯示優於個別成份或無穩定劑的顯著優點，這從較長的誘導時間即顯而易見(10 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]min)。

實施例 3

取 20 克“粉末(3)” PVC 粉末在溶解器中用 20 克鄰苯二甲酸二辛酯 (DOP) 加以處理，得到 PVC 糊，然後在 Mathis 烘箱中於 190°C 膠凝，得到厚度 0.5 毫米的膠片。

靜熱試驗

然後根據 ASTM D1925-70 測定此膠片的黃度指數(YI) (表 4)。低 YI 值表示良好的穩定作用或起始顏色。

表 4

穩定劑	膠片之 YI 值
無穩定劑	11.65
1	6.05
2	6.98
3	8.77
4	6.56
5	8.30
6	6.02
7	8.26
8	9.07
9	8.43
10	17.22

本發明之混合物 1、4 和 6，當與從文獻得知之對照組 10 或與未經穩定之膠片比較時，各顯示改良的起始顏色(較低 YI 值)。

實施例 4

PVC 粉末 4 之製備

使由 50 克約 40%固體 PVC 和 60%水所構成水性 PVC 分散液添加脫水山梨糖醇酯、聚合輔助劑、乳化劑及 0.125 克穩定劑後所製得之混合物(如表 1 中所述者)於 80°C 攪拌 60 分鐘。然後使此混合物於結晶皿中約 20°C 乾燥(PVC 粉末 4)。

脫氯化氫試驗

然後使如是製備的 PVC 粉末於 180°C 接受 DIN 53381 之脫氯化氫試驗(DHC)(表 5)。

表 5

穩定劑	DHC	
	10 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] 分鐘	200 [$\mu\text{S}/\text{cm}$] 分鐘
無穩定劑	40	51
1	62	78
2	32	38
3	35	47
8	19	26
9	43	49
10	55	69

很清楚明白地，如先前在實施例 1 與 3 中所述者，本發明之穩定劑混合物 1 比個別成份及文獻中所敘述之穩定劑 9 + 10 更為有效，這點從較長的誘導時間（10 和 200 [$\mu\text{S}/\text{cm}$]min）即顯而易見。

實施例 5

取 20 克在實施例 4 中所製得之“粉末(4)”PVC 粉末在溶解器中用 20 克鄰苯二甲酸二辛酯加以處理，得到 PVC 糊，然後在 Mathis 烘箱中於 190°C 膠凝，得到厚度 0.5 毫米的膠片。從此膠片取得厚度 0.5 毫米的試驗條，並使其在 Mathis 烘箱中於 180°C 加熱，以 2 分鐘間隔測定 ASTM D1925-70 之黃度指數(YI)。

表 6

靜熱試驗

穩定劑	在下列時間之後的 YI 值		
	2 分鐘	10 分鐘	24 分鐘
無穩定劑	8.02	16.30	終止
1	6.69	10.76	23.57
2*	7.87	28.56	終止

* 純胺具有一種“降解”作用，如文獻中所敘述者

如在實施例 2 和 3 中者，再一次很清楚地，已經藉由本發明製備之 PVC 組成物具有高穩定性。

肆、中文發明摘要

本發明係關於一種製備含鹵素單體之穩定懸浮/乳化聚合物之方法，其中係在聚合程序之前、期間或之後隨即添加與聚合媒質相容的聚合物穩定劑混合物，以及關於藉此方法所製備之聚合物。

伍、英文發明摘要

The invention relates to a process for preparing a stabilized suspension/emulsion polymer of halogen-containing monomers with addition of a polymer stabilizer mixture compatible with the polymerization medium prior to, during or directly after the polymerization process, and to the polymers prepared by this process.

之穩定劑混合物的方法，該聚合媒質至少包含：

- a) 一種過氯酸鹽，及/或
- b) 一種單或多官能環氧化物與氨或分別與單或多官能二烷基（芳基）或單烷基（芳基）胺的反應產物，及/或
- c) a)與 b)的鹽。

通式(I)烷醇胺之實例為其中 R^1 與 R^2 = 甲基、乙基、丙基、丁基、環己基、辛基、月桂基、十四烷基、十六烷基、硬脂基、油基、烯丙基、苯基或苄基或羥烷基且 R^3 = H、甲基、乙基、丙基或丁基之化合物。優先選擇係給予其中 R^1 = 月桂基、十四烷基、十六烷基、硬脂基、油基且其中 R^2 = 羥烷基之烷醇胺。亦可能使用三乙醇胺和三異丙醇胺以及植物或動物來源之脂肪胺的乙氧基化物和丙氧基化物。優先選擇係給予其中 R^3 = H 或甲基且 $y = 1$ 之三烷醇胺和單烷基/烯基二烷醇胺，特別是已經與氧化乙烯或與氧化丙烯反應二次之脂肪胺。

其他具有非常高度適合性的化合物可見於下列清單。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之甲胺或二甲胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之丙胺或二丙胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之異丙胺或二異丙胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之丁胺或二丁胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之 N-甲基丁胺

。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之 N-乙基丁胺

。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之烯丙胺或二烯丙胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之巴豆胺或二巴豆胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之十八烯胺或雙十八烯胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之苄胺或二苄胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之環己胺或二環己胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之 N-甲基環己胺。

與氧化乙烯或氧化丙烯反應一次或二次之 N-乙基環己胺。

與二乙醇胺或二異丙醇胺反應二次之雙環氧化 4-乙烯基-1-環己烯。

與二乙醇胺或二異丙醇胺反應二次之雙環氧化二聚環戊二烯。

與二乙醇胺或二異丙醇胺反應二次之雙酚 A 二縮水甘油醚。

環，其係由碳原子與（適當時）至高 2 個雜原子所組成，或者，若 $x=2$ ， R^1 亦可為 C_2-C_{18} -伸烷基，其在兩 β -碳原子上可具有 OH 取代度及/或可被一或多個 O 原子及/或一或多個 NR^2 基團中斷，或為經二羥基取代之四氫伸聯環戊二烯基、經二羥基取代之乙基伸環己基、經二羥基取代之伸 4,4'-(雙酚 A 二丙基醚)基、伸異佛爾酮基、二甲基伸環己基、二環己基亞甲基或 3,3'-二甲基二環己基亞甲基，以及若 $x=3$ ，則 R^1 亦可為經三羥基取代之(異氰脲酸三-N-丙酯)三基；

R^3_a 與 R^3_b 彼此獨立地 = C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_6 -烯基、 C_6-C_{10} -芳基、H 或 CH_2-X-R^5 ，其中 $X=O$ 、S、 $-O-CO-$ 或 $-CO-O-$ ；

$R^4 = C_1-C_{18}$ -烷基/烯基或苯基；及

$R^5 = H$ 、 C_1-C_{22} -烷基、 C_2-C_{22} -烯基或 C_6-C_{10} -芳基，及/或

c) a)與 b)的鹽。

4.根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵在於該穩定劑混合物至少包含：

a) 一種過氯酸鹽，及/或

b) 一種單或多官能環氧化物與氨或分別與單或多官能二烷基（芳基）或單烷基（芳基）胺的反應產物，及/或

c) a)與 b)的鹽。

5.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其特徵在於該多官能環氧化物為雙環氧化二聚環戊二烯、雙環氧化乙烯基

環己烯、雙酚 A 二縮水甘油醚或異氰脲酸三縮水甘油酯，二烷基胺為二乙醇胺或二異丙醇胺，而單烷基胺為單乙醇胺或單異丙醇胺。

6.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其特徵在於該過氯酸鹽為具有分子式 $M(\text{ClO}_4)_n$ 的化合物，其中 M 是 H、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Ce 或 NH_4 ，而 n 依 M 之價數所需而可為 1、2 或 3。

7.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於該過氯酸鹽為具有分子式 $M(\text{ClO}_4)_n$ 的化合物，其中 M 是 H、Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Zn、Al、La、Ce 或 NH_4 ，而 n 依 M 之價數所需而可為 1、2 或 3。

8.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於在具通式(I)之化合物中， R^3_a 和 R^3_b 彼此獨立地為 H 或 CH_3 ，而 $y = 1$ 。

9.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中在具通式(I)之化合物中， $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{-CHR}^3\text{-OH}$ 。

10.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中在具通式(I)之化合物中， $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_2\text{-CHR}^3\text{-OH}$ 。

11.根據申請專利範圍第 2 項或第 6 項之方法，其中在該過氯酸鹽中， $M = \text{Na}$ 或 K ，而 $n = 1$ 。

12.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中在該過氯酸鹽中， $M = \text{Na}$ 或 K ，而 $n = 1$ 。

13.根據申請專利範圍第 4 項之方法，其中在該過氯酸鹽中， $M = \text{Na}$ 或 K ，而 $n = 1$ 。

14.根據申請專利範圍第 7 項之方法，其中在該過氧酸鹽中， $M = \text{Na}$ 或 K ，而 $n = 1$ 。

15.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其中通式(I)之化合物為：參(2-羥基-1-丙基)胺、參(2-羥基乙基)胺、雙(2-羥基乙基)-2-羥基-1-丙胺或烷基/烯基雙(2-羥基乙基)胺或烷基/烯基(2-羥基-1-丙基)胺、N-(2-羥基十六烷基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-癸氧基丙基)二乙醇胺或此等之混合物。

16.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其中通式(I)之化合物為：參(2-羥基-1-丙基)胺、參(2-羥基乙基)胺、雙(2-羥基乙基)-2-羥基-1-丙胺或烷基/烯基雙(2-羥基乙基)胺或烷基/烯基(2-羥基-1-丙基)胺、N-(2-羥基十六烷基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-癸氧基丙基)二乙醇胺或此等之混合物。

17.根據申請專利範圍第 9 項之方法，其中通式(I)之化合物為：參(2-羥基-1-丙基)胺、參(2-羥基乙基)胺、雙(2-羥基乙基)-2-羥基-1-丙胺或烷基/烯基雙(2-羥基乙基)胺或烷基/烯基(2-羥基-1-丙基)胺、N-(2-羥基十六烷基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-辛氧基丙基)二乙醇胺、N-(2-羥基-3-癸氧基丙基)二乙醇胺或此等之混合物。

18.根據申請專利範圍第 3 項之方法，其特徵在於該聚合物穩定劑混合物係由每一百份聚合物從 0.01 至 3.00 重量份過氧酸鈉及/或從 0 至 8.00 重量份通式(I)烷醇胺及/或從 0.01 至 5.00 重量份 a)與 b)的鹽所組成。

19.根據申請專利範圍第 8 項之方法，其特徵在於該聚合物穩定劑混合物係由每一百份聚合物從 0.01 至 3.00 重量份過氯酸鈉及/或從 0 至 8.00 重量份通式(I)烷醇胺及/或從 0.01 至 5.00 重量份 a)與 b)的鹽所組成。

20.根據申請專利範圍第 9 項之方法，其特徵在於該聚合物穩定劑混合物係由每一百份聚合物從 0.01 至 3.00 重量份過氯酸鈉及/或從 0 至 8.00 重量份通式(I)烷醇胺及/或從 0.01 至 5.00 重量份 a)與 b)的鹽所組成。

21.根據申請專利範圍第 10 項之方法，其特徵在於該聚合物穩定劑混合物係由每一百份聚合物從 0.01 至 3.00 重量份過氯酸鈉及/或從 0 至 8.00 重量份通式(I)烷醇胺及/或從 0.01 至 5.00 重量份 a)與 b)的鹽所組成。

22.根據申請專利範圍第 15 項之方法，其特徵在於該聚合物穩定劑混合物係由每一百份聚合物從 0.01 至 3.00 重量份過氯酸鈉及/或從 0 至 8.00 重量份通式(I)烷醇胺及/或從 0.01 至 5.00 重量份 a)與 b)的鹽所組成。

23.根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，其特徵在於該聚合物亦在隨後利用習用的穩定劑及/或添加劑加以穩定。

24.一種組成物，其包含已經藉由根據申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之方法製備的聚合物。

25.一種根據申請專利範圍第 1 項至第 23 項製備之含鹵素聚合物的用途，其係用來製造有用的物件，其中該有用的物件為中空製品（瓶子）、包裝薄膜（熱成形薄膜）

、吹塑薄膜、管材、發泡體、重質型材（窗框）、薄牆型材、建築型材、薄膜（包括聚氯乙烯熱塑塑料薄膜(Luvitherm)）、PVC 管、型材、副材、配件、事務用片材及設備罩殼（電腦和家庭用品）。

26.一種製自藉由根據申請專利範圍第 1 項至第 23 項中任一項之方法所製備穩定含鹵素聚合物的有用物件，該有用物件為中空製品（瓶子）、包裝薄膜（熱成形薄膜）、吹塑薄膜、管材、發泡體、重質型材（窗框）、薄牆型材、建築型材、薄膜（包括聚氯乙烯熱塑塑料薄膜(Luvitherm)）、PVC 管、型材、副材、配件、事務用片材及設備罩殼（電腦和家庭用品）。

拾壹、圖式

（無）