



申請日期	88.11.16
案號	88119961
類別	C08K 5/57.57A

A4  
C4

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

### 新 型

一、發明 名稱	中 文	用以改良透明聚氯乙稀組合物耐候性之安定劑
	英 文	STABILIZERS FOR IMPROVED WEATHERABILITY OF CLEAR POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITIONS
二、發明 人	姓 名	1.蓋瑞 馬汀 可龍尼 2.詹恩 凱利 諾利斯
	國 籍	1.2.皆美國
	住、居所	1.美國俄亥俄州辛辛那帝市福克泰路3839號 2.美國俄亥俄州威查斯特市艾諾塞德路8363號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商羅門哈斯公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國賓州費勒德費亞市獨立大道西區100號
	代 表 人 姓 名	詹姆士 G. 謀諾斯

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權  
 美國 1998年11月25日 09/199,974 有 無 主張優先權

有關微生物已寄存於： ， 寄存日期： ， 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

### 發明範圍

本發明係關於能夠穩定透明聚氯乙烯和他種透明鹵化組合物使其防備因曝於熱、光和天候下而褪色之新穎的安定劑組合物。這樣的安定劑組合物包含有機錫化合物、有機錫硫醇酯的硫化物、有機錫硫化物和/或有機錫羧酸酯及和自由的水楊酸苯酯化合物。此發明亦係關於以使穩定之透明的聚氯乙烯和他種鹵化聚合物組合物。

### 發明背景

長久以來已經知道鹵化聚合物，如商業上重要的聚氯乙烯(PVC)，曝於熱和光時會受損或分解。已經發展出各種化學化合物和組合物以穩定這些聚合物使其防備這樣的損害及伴隨的褪色。大部分情況中，這些安定劑針對耐熱穩定，如：抵受聚合物加工或製成物件所會遭遇到的熱。這些熱安定劑中，最有效的一些是有機錫安定劑。例如，一-和二烷基錫硫醇酯和它們的硫化物、一-或二烷基錫羧酸酯及這些有機錫硫化物和羧酸酯之混合物，是目前最常用的熱安定劑。

有機錫安定劑是極佳的熱安定劑，它們所提供的耐天候性和耐光性(特別是紫外光安定性)不如所欲者。由經有機錫穩定的鹵化聚合物組成物形成的物件可得知此情況。長時間曝光之後，這些物件變黃和分解並伴隨物性(如：抗張強度、柔軟度和耐衝擊性)的損失，此縮短部件的有效壽命。有時伴隨顏色改變而出現的模糊情況是在希望產物透明時特別不欲見到的。有機錫羧酸酯和有機錫硫醇酯和/或羧酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

酯所提供的紫外光安定性和耐天候性優於有機錫硫醇酯，但它們的耐天候性通常都不足以用於耐天候應用，如：設計用於戶外使用的物件。

隨著越來越長將剛性(未塑化)鹵化聚合物組合物用於長時間曝於常態光和天候下的物件(如：乙烯類遮蓋壁板、窗框、窗廓、屋頂用浪板和門條)，發展出不僅會保護鹵化聚合物使其防備在加工和製造期間因熱而受損且能夠保護聚合物使其能夠長時間不受到光和天候損害的安定劑變得更重要。對於已經知道光安定性和耐天候性非常差之通常不含填料和顏料(如：二氧化鈦，能夠抑制光穿透由彼形成的物件並因此降低聚合物分解速率)之透明的鹵化聚合物組合物而言，這樣的安定劑特別重要。但是，截至目前為止，沒有那一種單一安定劑組合物在保護鹵化聚合物組合物(特別是透明的鹵化聚合物組合物)使其不受熱和光及天候侵害方面的效果能夠完全令人滿意。

以前曾試圖要改善有機錫安定劑的耐天候和光安定性。例如，曾提出合併有機錫安定劑和某些已經知道有吸收紫外光功用的非金屬性有機化合物，如：二苯甲酮和苯並三唑。但是，這樣的化合物基本上因為其製程複雜而非常昂貴，因此無法得到成份相當低的紫外光安定劑。

亦層提出價格較低廉的紫外光安定劑(如：水楊酸苯酯化合物)與非有機錫熱安定劑併用。例如，美國專利案第2,824,079(Fischer)中，藉由添加少量水楊酸苯酯化合物和雙酚熱安定劑，而穩定軟性(塑化的)聚氯乙烯組合物使其防

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

### 五、發明說明 ( 3 )

備因光或熱而分解。此合併中亦建議使用以鉛為基礎的熱安定劑。

美國專利案第3,505,383(Seki等人)和3,600,416號(Seki等人)提出使用水楊酸苯酯化合物單獨作為配位基或與他種配位基(如：硫醇酯或羧酸酯配位基)併用，其針對與有機錫安定劑的錫原子結合以改善光安定性。但是，水楊酸苯酯配位基和硫醇酯或羧酸酯配位基併用時，所形成的安定劑中的硫醇酯或羧酸酯含量比同類型的傳統有機錫安定劑少得多。且已經知道減少硫醇酯或羧酸酯配位基含量會對熱安定性造成負面影響。

美國專利案第5,030,676號(Wallen)僅一般性地提及使各種紫外光安定劑(包括水楊酸酯)與各種熱安定劑(包含有機錫硫醇酯和有機錫羧酸酯)併用，此外，特別針對經不透明著色的( $TiO_2/MgO$ )鹵化聚合物組合物。此外，本發明者使用這樣的組合來改善經著色(不透明的)鹵化聚合物組合物的耐天候和光安定性的嚐試未曾成功。在有機錫安定劑存在的情況下，當未結合(自由)的水楊酸苯酯組合物用於經著色的鹵化聚合物組合物時，已經發現水楊酸酯於其中不具功能性，因此無法提供任何經著色的組合物光和天候安定性方面的優點。關於此技藝者通常希望此安定劑組合物的效果與在透明鹵化聚合物組成物中相同。

因此，儘管工業上已有進展並已提出多種用以改善耐天候和光安定性的安定劑組合，但是，因為所提出組合的高成本和/或無效率，所以有機錫硫醇酯、其硫化物、有機錫

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明( 5 )

免受熱、光和天候損害之具有前述特徵的安定劑組合物。

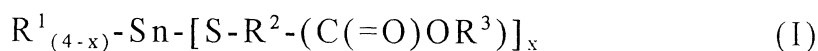
## 較佳實施例之詳述

本發明針對透明的鹵化聚合物組合物，特別是商業上重要的透明聚氯乙烯組合物。所謂的“透明”是指鹵化聚合物組合物會形成基本上透明的物件。如嫻於此技藝者習知者，這樣的組合物通常實質上無不透明顏料和填料。

現相當意外地發現：與經著色之鹵化聚合物組合物不同之設計用於戶外耐天候應用的透明鹵化聚合物組合物(特別是商業上重要的透明剛性(未塑化)聚氯乙烯組合物)，藉由添加安定有效量的安定劑組合物，可以被穩定而不受到除了熱以外的光和天候分解之影響，此安定劑組合物包含A) 至少一種有機錫安定劑，選自有機錫硫醇酯(或其硫化物)、有機錫硫化物、有機錫羧酸酯和它們的混合物及B) 至少一種自由的水楊酸苯酯化合物。

本發明中所用的此有機錫硫醇酯(或其硫化物)是習知化合物，其可以下列四類化合物描述：

1. 巰基-羧酸酯的有機錫硫醇酯，其可以下式表示：



其中，

$R^1$  分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基：

$R^2$  分別選自伸烷基、伸烯基、環伸烷基、環伸烯基、伸芳基、炔基或四價碳基或它們經羰基取代的衍生物：

$R^3$  分別選自氫、烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基、它們經羰基取代的衍生物或  $-R^4-OC(=O)R^5$ ；

## 五、發明說明 ( 6 )

$R^4$  分別選自伸烷基、伸烯基、環伸烷基、環伸烯基、伸芳基或多烷氧基；

$R^5$  分別選自氫、烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基、烷氧基或多烷氧基；而

$x$  是2或3。

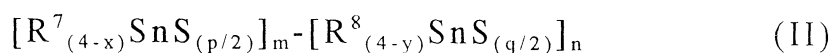
較適合用以實施本發明的巰基-羧酸酯的有機錫硫醇酯是一-和二烷基錫烷基硫代烷酯，其所根據的式I中， $R^1$ 是具約1至12個碳原子的烷基， $R^2$ 是具約1至8個碳原子的伸烷基， $R^3$ 是具5至20個碳原子的烷基， $x$ 是2或3。較佳式I化合物的例子包括，但不限定於，一甲基錫參(2-乙基己基硫代甘醇酸)、二甲基錫雙(2-乙基己基硫代甘醇酸)、一丁基錫參(2-乙基己基硫代甘醇酸)、二丁基錫雙(2-乙基己基硫代甘醇酸)、一辛基錫參(2-乙基己基硫代甘醇酸)和二辛基錫雙(2-乙基己基硫代甘醇酸)。

巰基-羧酸酯的有機錫硫醇酯可製自數個習知方法中的任何者，如：利用相關巰基羧酸酯與一-和二烷基錫氧化物或鹵化物(特別是氯化物)之反應。

2. 式I的有機錫硫醇酯之硫化物，其可述為至少下列物種之混合物：

式I的有機錫硫醇酯；和

它們的有機錫一-或多硫化物或低聚物，其可以下式描述(其包括線形結構及如環狀三聚體和金剛環的環狀結構)：



其中，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 7 )

$R^7$ 和 $R^8$ 分別選自 $R^1$ 並與Sn連接；而

$x$ 和 $y$ 分別是2或3； $p$ 和 $q$ 分別是2至20的任何整數； $m$ 和 $n$ 是0或是1至10的任何整數；

但， $m$ 和 $n$ 不同時為0；當 $(4-x)=(4-y)$ 時， $p=q$ ；當 $(4-x) \neq (4-y)$ 時， $p \neq q$ 。

較適合實施本發明之式I的有機錫硫醇酯之硫化物包括至少含有式I表示之較佳一-和二烷基錫烷基硫代烷酯、式II表示之它們的一-或多烷基硫化物或低聚物(其中， $R^7$ 和 $R^8$ 分別是具有約1至12個碳原子的烷基， $x$ 和 $y$ 分別是2或3， $p$ 和 $q$ 分別是2至4， $m$ 和 $n$ 分別是0至4)，且亦可含有它們的反應產物。較佳之式II表示的一-和二烷基錫硫化物包括，但不限定於，直鏈一烷基錫一硫化物(如： $(R^7SnS_{1.5})_2$ ，其中， $x=3$ ， $q=3$ ， $m=2$ 而 $n=0$ )、低聚合的一烷基錫一硫化物金剛環(如： $R^7_4Sn_4S_6$ ，其中， $x=3$ ， $q=3$ ， $m=4$ 而 $n=0$ )、直鏈二烷基錫一硫化物(如： $R^8_2SnS$ ，其中， $y=2$ ， $p=3$ ， $n=1$ 且 $m=0$ )、低聚合的二烷基錫一硫化物環狀三聚物(如： $(R^8_2SnS)_3$ ，其中， $y=3$ ， $p=2$ ， $n=3$ 而 $m=0$ )及低聚合的混合一-和二烷基錫一硫化物(如： $[R^7SnS]_4-[R^8_2SnS_{1.5}]_3$ ，其中， $x=3$ ， $q=3$ ， $m=4$ ， $y=2$ ， $p=2$ 而 $n=3$ )。

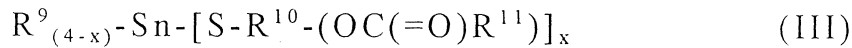
此硫化物可根據數個習知方法中的任何者製得，如：藉由在鹼性水溶液中混合相關巰基-羧酸酯、鹼金屬、鹼土金屬-或氨硫化物和一-或二-有機錫鹵化物(特別是氯化物)。

應瞭解前述硫化物構造非常複雜且難以定出特徵。咸信前述反應形成由數種不同但相關產物組成的平衡混合物。

## 五、發明說明( 8 )

如爛於此技藝者已知者，平衡混合物包括起始物由其間的任何反應產生之產物。化學和專利文獻含有數個實施證實不同類型的有機錫化合物在某些條件下會彼此反應而形成含有一或多個錫原子的產物，其中，至少一部分的錫原子在混合在一起之前，與不同組合的基團結合。因此，成信製得的硫化物亦包括前述混合物之產物，如：雙[(一烷基錫)-雙(烷基硫代烷酯)]-一和多硫化物及在與起始物反應期間內生成的產物，包括前述一烷基錫參(烷基硫代烷酯)和/或二烷基錫雙(烷基硫代烷酯)和它們的一-和/或二烷基錫一-和多硫化物和低聚物及其起始物(包括烷基錫鹵化物)。

3. 巰基烷基羧酸酯的一種有機錫硫醇酯，其表示式為：



其中，

$R^9$ 分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基；

$R^{10}$ 分別選自至少2個碳原子的伸烷基、至少2個碳原子的伸烯基、環伸烷基或環伸烯基、伸炔基或四價碳基團或它們經羰基取代的衍生物；

$R^{11}$ 分別選自氫、烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基或它們經羰基取代的衍生物或 $-R^{12}C(=O)OR^{13}$ ；

$R^{12}$ 分別選自伸烷基、伸烯基或伸芳基；

$R^{13}$ 分別選自氫、烷基、烯基、環烷基、環烯基、烷氧基或多烷氧基；而

x是2或3。

適合實施本發明之巰基烷基羧酸酯的有機錫硫醇酯有一-

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂 · · · · · 線

## 五、發明說明 ( 9 )

和二烷基錫巰基烷基硫醇酯，其所根據的式III中， $R^9$ 是具約1至12個碳原子的烷基， $R^{10}$ 是具至少2高至約8個碳原子的伸烷基， $R^{11}$ 是具約1至17個碳原子的烷基或苯基， $x$ 是2或3。較佳式III化合物的例子包括，但不限定於，一甲基錫參(巰基乙基油酸酯)、二甲基錫雙(巰基乙基油酸酯)、一丁基錫參(巰基乙基油酸酯)和二丁基錫雙(巰基乙基油酸酯)

這樣的化合物可製自數個習知方法中的任何者，如：利用相關巰基烷基羧酸酯與一-和二烷基錫氧化物或鹵化物(特別是氯化物)之反應。

4. 式III的有機錫硫醇酯之硫化物，其可以述為至少下列物種之混合物：

式III的有機錫硫醇酯；和

式II的有機錫一-或多硫化物或低聚物，但 $R^7$ 和 $R^8$ 分別選自 $R^9$ 。

適合用以實施本發明的此硫化物包括混合物，其中至少含有較佳之式III的一-和二烷基錫巰基烷基硫醇酯、較佳之式II的一-或二烷基錫一-或多硫化物或低聚物，其亦可含有它們的反應產物。較佳之式II的一-或二烷基錫一-或多硫化物或低聚物已述於前文中。

這些硫化物可製自數個習知方法中的任何者，如：在鹼性含水介質中混合相關巰基烷基羧酸酯、鹼金屬、鹼土金屬-或氫硫化物和一-或二-有機錫鹵化物(特別是氯化物)。

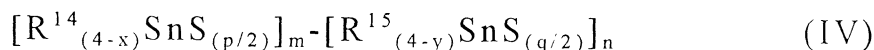
應瞭解前述硫化物構造非常複雜且難以定出特徵。咸信前文中與有機錫巰基酯硫化物相關的描述適用於此處。

## 五、發明說明 ( 10 )

如同前述關於硫化物之描述，咸信此平衡混合物由數種不同但相關產物組成。相信所製得的硫化物包括前述混合物之產物，如：雙[(一烷基錫)-雙(鹵基烷基烷酯)]-和多硫化物、雙[(二烷基錫)-一(鹵基烷基烷酯)]-和多硫化物及平衡反應期間內在起始物之間形成的產物，包括前述一烷基錫參(鹵基烷基烷酯)和/或二烷基錫雙(鹵基烷基烷酯)和它們的一-和/或二烷基錫一-和多硫化物和低聚物及其起始物(包括烷基錫鹵化物)。

實施本發明時，特別有用的是一烷基錫和二烷基錫硫醇酯或其硫化物之混合物。

可用於本發明的此有機錫硫化物是習知化合物，其可以下式表示(其包括線形結構及如環狀三聚體和金剛環的環狀結構)：



其中，

$R^{14}$ 和 $R^{15}$ 分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基，並與Sn連接；而

$x$ 和 $y$ 分別是2或3； $p$ 和 $q$ 分別是2至20的任何整數； $m$ 和 $n$ 是0或是1至10的任何整數；

但， $m$ 和 $n$ 不同時為0；當 $(4-x)=(4-y)$ 時， $p=q$ ；當 $(4-x) \neq (4-y)$ 時， $p \neq q$ 。

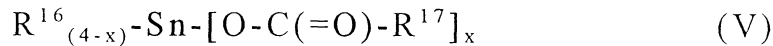
適合用以實施本發明的有機錫硫化物是根據式IV的一-和二烷基錫一-或多硫化物化合物或其低聚物，其中， $R^{14}$ 和 $R^{15}$ 分別選自具約1至12個碳原子的烷基， $x$ 和 $y$ 分別是2或3

## 五、發明說明 ( 11 )

， p 和 q 分別是 2 至 4 ， m 和 n 分別是 0 至 4 。此較佳有機錫硫化物的特定例子已列於前述與式 II 化合物相關者中。

此等硫化物可以任何已知方式製備，例如混合一鹼性水性媒介；相關之鹼金屬、鹼土金屬或硫化銨及單或雙有機錫鹵化物，特別係指氯化物而言。

可用於本發明的這些有機錫硫化物是習知化合物，其可以下面的通式表示：



其中，

$R^{16}$  分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基；

$R^{17}$  分別選自烷基、烯基或環烯基或它們經羰基取代的衍生物

$-R^{18}-C(=O)OR^{19}$  或  $-R^{18}-C(=O)OR^{20}OC(=O)R^{19}$ ；

$R^{18}$  分別選自伸烷基、伸烯基、環伸烷基、環伸烯基或伸芳基；

$R^{19}$  分別選自氫、烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基、烷基烷氧基或烷基多烷氧基；

$R^{20}$  分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基、芳基、伸烷基烷氧基或伸烷基多烷氧基；而

x 是 2 或 3。



其中，

$R^{21}$  分別選自烷基、烯基、環烷基、環烯基或芳基；

A 分別選自  $-OC(=O)R^{22}C(=O)O-$ ；

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

## 五、發明說明 ( 12 )

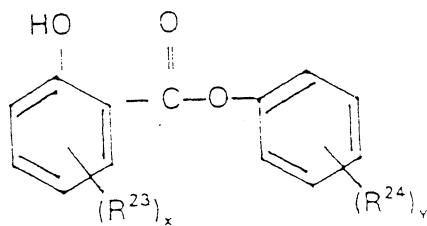
$R^{22}$  分別選自伸烷基、伸烯基、環伸烷基、環伸烯基、伸芳基、伸炔基或四價碳基或它們經羥基取代的衍生物；而  $x$  是 1 或 2， $y$  是 1、2 或 3，且  $x+y=4$ 。

適合實施本發明的有機錫羧酸酯是一和二烷基錫烷基烷酯，其所根據的式 V 中， $R^{16}$  是具約 1 至 12 個碳原子的烷基， $R^{17}$  是具約 2 至 17 個碳原子的烷基， $x$  是 2 或 3。較佳式 V 化合物的例子包括，但不限定於，一丁基錫參(十二基馬來酸酯)、二丁基錫雙(十二基馬來酸酯)、二乙基錫壬二酸酯、二乙基錫二月桂酸酯、二甲基錫二苯甲酸酯、二甲基錫雙(丁基卡必醇馬來酸酯)和二甲基雙(四甘醇馬來酸酯)。

此有機錫羧酸酯化合物可製自數個習知方法中的任何者，如：藉由相關羧酸與一和二烷基錫氧化物或鹵化物(特別氯化物)之反應製得。

實施本發明時，與前述有機錫硫醇酯化合物(或其硫化物)和/或有機錫羧酸酯併用的化合物是自由的水楊酸苯酯化合物。所謂的"自由"是指單獨使用水楊酸苯酯，即，物理上合併於本發明的安定劑組合物中，而非以配位基形式直接接在有機錫硫醇酯或有機錫羧酸酯化合物的錫原子上。

此處可用的水楊酸苯酯化合物以下列通式表示：



(VII)

## 五、發明說明 ( 13 )

其中，

$R^{23}$ 和 $R^{24}$ 分別選自氫、烷基、苯基、烷氧基、苯氧基、烷基羧基、羥基、鹵素、羧基、苯甲基、縮水甘油基、縮水甘油胺基、烷基胺基、醯胺基、羥基多烷氧基、烷氧基多烷氧基或醯氧基多烷氧基；而

$x$ 是1至4的任何整數， $y$ 是1至5的任何整數。

用以實施本發明之較佳者的水楊酸苯酯係根據式VII，其中， $R^{23}$ 是氫， $x$ 是4， $R^{24}$ 是氫原子且 $y$ 是5，或者， $R^{24}$ 是具約1至12個碳原子的烷基且 $y$ 是1。此處所用的水楊酸苯酯化合物的例子包括，但不限定於，水楊酸苯酯、2'-十二基苯基水楊酸酯、4'-甲氧基苯基水楊酸酯、4-甲氧基水楊酸酯、4'-氯苯基水楊酸酯、4-乙醯胺基苯基水楊酸酯、1-羥基-2-苯基奈甲酸酯、5-氯苯基水楊酸酯、4-N-縮水甘油基胺基苯基水楊酸酯之類，最佳者是水楊酸苯酯和2'-十二基苯基水楊酸酯。(')代表 $R^{24}$ 取代基， $R^{23}$ 取代基則無(')。應注意到也可以使用水楊酸苯酯的衍生物，如：相關的苯甲醯胺基或吡啶基結構，但因它們的熱安定性較差，隨以目前不希望使用這些物種。

除非特別聲明，否則前式和此說明書中所提到的有機基團為直鏈或帶有支鏈者，其含有，如：約1至20個碳原子，而所謂的"多"是指有2或多個重覆單元。

應瞭解實施本發明時，可以使用自由水楊酸苯酯結構得到任何組合的前述有機錫安定劑。通常，有機錫硫醇酯、其硫化物、有機錫硫化物和/或有機錫羧酸酯及水楊酸苯酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 14 )

在本發明之安定劑組合物中的量視多個因素而定，這些因素包括，但不限定於，所用特別化合物，欲加以穩定的特別樹脂，樹脂所處的熱、光和天候的嚴苛程度及所欲安定程度。因此，各組份的量變化範圍寬，此安定劑組合物不僅須含有足量的各組份以安定鹵化聚合物使其不受熱、光和天候侵害，且所存在的自由水楊酸苯酯量必須要能夠提供安定增效效果。

所欲情況中，此安定劑組合物含有A)有機錫硫醇酯、其硫化物、有機錫硫化物或有機錫羧酸酯和B)自由水楊酸苯酯，前者用量佔有機錫安定劑的65至98重量%，後者用量佔有機錫安定劑的2至35重量%，此百分比係以有機錫安定劑和自由的水楊酸苯酯合併重量為基礎。較佳情況中，有機錫安定劑佔85至95重量%，自由的水楊酸苯酯佔5至15重量%。根據本發明之安定劑組合物使用不同類型有機錫安定劑之混合物(如：有機錫硫醇酯/羧酸酯混合物)和自由的水楊酸苯酯時，自由的水楊酸苯酯化合物的用量通常與前述關於非混合物所述者相同。但是，安定劑的有機錫部分通常含有約30至70重量%有機錫硫醇酯和約70至30重量%有機錫羧酸酯，以約40至60重量%有機錫硫醇酯和約60至40重量%有機錫羧酸酯為佳，此百分比以僅有機錫硫醇酯和有機錫羧酸酯合併重量為基礎。

使用此技藝習知的方法和傳統設備，可以相當簡單的方式製得本發明的安定劑組合物。例如，組成可以藉由混合、摻合、攪拌或振盪直到得到均勻液體混合物的方式以物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝  
訂  
線

## 五、發明說明 ( 15 )

理方式簡便製得。之後，加工期間內，此液體安定劑混合物可以簡便地稱入和摻入鹵化聚合物中。希望安定劑組合以預混合物形式施用，而非以個別組份形式施用。類似地，本發明的鹵化聚合物組合物可製自安定劑組合物和聚合物(及任何所欲添加物)以任何方式以物理性摻合至安定劑組合物徹底分散於聚合物組合物中。一般的商業實施上，藉由高強度混合達成。或者，安定劑組份可以個別加至聚合物組合物中。以此方式安定化的透明聚合物組合物之後可用以形成各種物件，特別是用於戶外耐天候應用因此會長時間曝於光和天候下的強固物件(如：乙烯類屋頂浪板、門條)和他種須要透明調合物的戶外用途。多種傳統技巧可用以將聚合物組合物製成所欲物件，如：模製、壓出、注模..等。

如同有機錫和水楊酸苯酯的相對用量地，摻入鹵化聚合物組合物中之安定劑組合物的量的變化範圍寬。僅須最少量前述安定劑組合物。此最少量與特別的安定劑組合物組份及所用相對量有很大的關係，通常，在大部分情況中，低至以鹵化有機聚合物重量計之0.5重量%安定劑組合物便足以提供聚合物組合物所須性質。雖然在一些情況中，使用額外量的安定劑未能同時提抄聚合物的安定性，但當然也可以使用高於此最低量的安定劑量。對於所用安定劑組合物的上限量無嚴格限制，但超過約2重量%就不會進一步提高效能，以此為這些安定劑的較高使用量。

以前述安定劑組合物加以穩定的鹵化聚合物組合物未限

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 16）

定為透明調合物。不希望限於特定理論，咸信透明在調合物中，足夠的能量(紫外光)會使得水楊酸苯酯化合物因光激發而重組成其相對應之具有官能活性的二苯甲酮型結構，所以水楊酸苯酯能夠吸收穿透透明聚合物組合物的紫外光。在經著色的調合物中，咸信在大部分情況中，水楊酸苯基酯化合物重組成官能活性形式受到抑制。

以前述安定劑組合物加以穩定及用於本發明之透明聚合物組合物中的鹵化聚合物包括，如：鹵化聚烯烴均聚物或共聚物，鹵乙烯均聚物、鹵乙烯共聚物及含有鹵乙烯均聚物或共聚物的聚合物摻合物。以鹵乙烯均聚物、鹵乙烯共聚物及含有鹵乙烯均聚物或鹵乙烯共聚物的聚合物摻合物實施本發明時，可以使用，如：(1)聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚溴乙烯、聚氟乙烯、聚偏氟乙烯，(2)氯乙烯與可共聚的乙烯系不飽和單體(如：偏氯乙烯、乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、反-丁烯二酸二乙酯、反-丁烯二酸和順-丁烯二酸的他種烷基酯、丙酸乙烯酯丙烯酸甲酯、2-乙基己基丙烯酸酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸乙酯和他種丙烯酸烷酯、異丁烯酸甲酯、異丁烯酸乙酯、異丁烯酸丁酯、羥基乙基異丁烯酸酯和他種異丁烯酸烷酯甲基- $\alpha$ -氯丙烯酸酯、苯乙烯)、乙烯醚類(如：乙烷基氯乙醚、乙烷基苯醚)、乙烯酮(如：乙烷基甲酮、乙烷基苯酮)、1-氯-1-氯乙烯、丙烯腈、氯丙烯腈、亞烯丙基二乙酸酯、氯亞烯丙基二乙酸酯、乙烯和丙烯之共聚物)，和(3)聚合物摻合物，如：聚氯乙烯和聚乙烯之摻合物、聚氯乙烯和氯化聚乙烯之摻

## 五、發明說明 ( 17 )

合物、聚氯乙稀和聚異丁烯酸甲酯之摻合物、聚氯乙稀和聚異丁烯酸丁酯之摻合物、聚氯乙稀和聚苯乙烯之摻合物、聚氯乙稀和聚乙烯和聚異丁烯酸甲酯之摻合物。可用於本發明之典型的氯乙稀共聚物包括氯乙稀-乙酸乙稀酯(87:13)、氯乙稀-偏氯乙稀(95:5)、氯乙稀-三氯乙稀(95:5)及氯乙稀-2-乙基己基丙烯酸酯(80:20)。可用以實施本發明的聚合物摻合物包含至少兩種不同聚合物種並含25至95重量%乙稀基鹵均聚物之物理摻合物。

除了鹵化聚合物和安定劑組合物以外，本發明之聚合物組合物可含有傳統添加劑，如：潤滑劑、抗氧化劑、衝擊修飾劑、加工助劑、輔助安定劑、調色劑，有時含有塑化劑。

下列實例說明本發明。除非特別聲明，否則所有的安定劑組份和他種輔助成份是以相對於每100份鹵化樹脂之以重量計之份數(phr)表示。

實例2、4、8和10證實根據本發明之安定劑組合物提供透明鹵化聚合物組合物優良的熱、光和天候安定性。

### 實例1至4

(實例1和3是比較例)

下列成份以所示量摻合在一起而形成四種透明聚氯乙稀組合物，其中的二者僅以有機錫硫醇酯加以穩定，另二者以根據本發明的有機錫硫醇酯和水楊酸苯酯化合物加以穩定。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 18 )

成份	Phr			
	實例1	實例2	實例3	實例4
PVC樹脂(Borden BCP-59)	100	100	100	100
衝擊修飾劑(Kaneka B-22)	6.0	6.0	6.0	6.0
加工助劑(Rohm & Haas Acryloid K-120N)	1.5	1.5	1.5	1.5
酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-16)	1.0	1.0	1.0	1.0
酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-70)	0.7	0.7	0.7	0.7
氧化的聚乙烯潤滑劑(Allied AC-629A)	0.2	0.2	0.2	0.2
環氧化的大豆油輔助安定劑	1.0	1.0	1.0	1.0
有機錫硫醇酯(Morton Advastab®TM-181) <sup>1</sup>	1.2	1.2	1.2	1.2
水楊酸苯酯(Aldrich)	----	0.1		
十一基苯基水楊酸酯(Aldrich)			----	0.1

註：<sup>1</sup> Morton Advastab®TM-181安定劑是80重量%二甲基錫雙(2-乙基己基硫代甘醇酸酯)和20重量%一甲基錫參(2-乙基己基硫代甘醇酸酯)之混合物

所得的各個聚合物組合物之後製成飾板並藉由在 Q-Panel QUV 加速天候測試器中暴於紫外光和濕氣下而測試光和天候安定性。各個飾板暴於紫外光下4小時，之後不於濕氣下4小時的方式處於50°C。重覆這樣的循環直到飾板暴露960小時為止。每160小時取得樣品作評估。使用Hunter色度計讀取顏色值。使用初(0小時)樣品作為顏色參考物，各組合物的 $\Delta E$ (顏色總變化)讀值列於下表中。

小時	$\Delta E$					
	160	320	480	640	800	960
實例1	2.7	5.9	10.7	11.5	12.3	13.6

## 五、發明說明 ( 20 )

2'-十二基苯基水楊酸酯(Aldrich)	----	0.1
-----------------------	------	-----

所得的各個聚合物組合物之後製成飾板並以實例1-4所述的QUV天候程序測試光和天候安定性。使用初(0小時)樣品作為顏色參考物，各組合物的 $\Delta E$ (顏色總變化)讀值列於下表中。

小時	$\Delta E$					
	160	320	480	640	800	960
實例5	6.4	12.4	15.9	1.3	11.9	0.0
實例6	10.5	13.4	14.8	2.1	6.2	2.0

前面的結果證實：1)單獨使用有機錫硫醇酯者為欠佳的天候安定劑；和2)其與水楊酸苯酯化合物併用於經著色的聚氯乙烯組合物中時，因為水楊酸苯酯化合物於其中無官能性，所以無助於天候安定性。

實例7至8

(實例7是比較例)

下列成份以所示量摻合在一起而形成兩種透明聚氯乙烯組合物，其中的一者僅以有機錫硫醇酯加以穩定，另一者以根據本發明的有機錫硫醇酯和水楊酸苯酯化合物加以穩定。

成份	phr	
	實例7	實例8
PVC樹脂(Borden BCP-59)	100	100
衝擊修飾劑(Kaneka B-22)	6.0	6.0
加工助劑(Rohm & Haas Acryloid K-120N)	1.5	1.5

## 五、發明說明 ( 21 )

酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-16)	1.0	1.0
酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-70)	0.7	0.7
氧化的聚乙烯潤滑劑(Allied AC-629A)	0.2	0.2
環氧化的大豆油輔助安定劑	1.0	1.0
有機錫硫醇酯(Morton Advastab®TM-283) <sup>1</sup>	1.2	1.2
水楊酸苯酯(Aldrich)	----	0.1

註：<sup>1</sup> Morton Advastab®TM-283安定劑包含脂肪酸、妥爾油、2-巰基乙酯、與二氯二甲基氫化錫、2-巰基乙基癸酸酯、2-巰基乙基辛酸酯、硫化鈉和三氯甲基氫化錫之反應產物。

所得的各個聚合物組合物之後製成飾板並暴於俄亥俄州辛辛那提市的戶外天候下以而測試光和天候安定性。各個飾板置於與地面呈45度角面向南方的平板上。於不同月數移開各飾板。使用Hunter色度計讀取顏色值。使用初(0小時)樣品作為顏色參考物，各組合物的 $\Delta E$ (顏色總變化)讀值列於下表中。

月數	$\Delta E$							
	1	2	3	4	5	6	7	8
實例7	4.4	6.7	13.8	19.6	23.4	25.3	31.3	31.5
實例8	1.8	2.6	6.0	9.0	12.7	17.2	23.1	23.7

前面的結果證實：1)單獨使用有機錫硫醇酯者為欠佳的天候安定劑；和2)其與水楊酸苯酯化合物併用於透明的聚氯乙烯組合物中時，大幅改善天候安定性。

實例9至10

## 五、發明說明 ( 22 )

(實例9是比較例)

下列成份以所示量摻合在一起而形成兩種透明聚氯乙稀組合物，其中的一者僅以有機錫硫醇酯加以穩定，另一者以根據本發明的有機錫硫醇酯和水楊酸苯酯化合物加以穩定。

成份	phr	
	實例 7	實例 8
PVC樹脂(Borden BCP-59)	100	100
衝擊修飾劑(Kaneka B-22)	6.0	6.0
加工助劑(Rohm & Haas Acryloid K-120N)	1.5	1.5
酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-16)	1.0	1.0
酯蠟潤滑劑(Henkel Loxiol G-70)	0.7	0.7
氧化的聚乙烯潤滑劑(Allied AC-629A)	0.2	0.2
環氧化的大豆油輔助安定劑	1.0	1.0
有機錫羧酸酯(二丁基雙(丁基順-丁烯二酸酯))	2.0	2.0
水楊酸苯酯(Aldrich)	----	0.1

所得的各個聚合物組合物之後製成飾板並以實例1-4所述的QUV天候程序測試光和天候安定性。使用初(0小時)樣品作為顏色參考物，各組合物的 $\Delta E$ (顏色總變化)讀值列於下表中。

小時	$\Delta E$					
	160	320	480	640	800	960
實例 9	0.4	1.3	5.4	5.5	8.4	10.0
實例10	1.0	1.3	3.6	4.0	6.5	6.7

## 五、發明說明 ( 23 )

前面的結果證實：1)單獨使用有機錫硫醇酯者為欠佳的天候安定劑；和2)其與水楊酸苯酯化合物併用於透明的聚氯乙稀組合物中時，大幅改善耐天候安定性。

由前述者可以看出本發明能夠達到前述所有目的並能維持原有的其他優點。因為能夠不違背本發明之範圍地作出許多可能的變化，因此，本發明不欲限至於所揭示的實施例和實例，僅將它們視為例子而已。據此，應參考所附之含括權力的申請專利範圍評估本發明的真實精神和範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂 · 線

四、中文發明摘要(發明之名稱：用以改良透明聚氯乙稀組合物耐候性之安定劑)

揭示一種用以保護透明聚氯乙稀和他種透明鹵化聚合物組合物，使其防備因曝於熱、光和天候下而褪色的安定劑組合物，其包含有機錫化合物(選自包括有機錫硫醇酯、有機錫硫醇酯的硫化物、有機錫硫化物和/或有機錫羧酸酯)和自由的水楊酸苯酯化合物。這些安定劑提供設計用於耐天候應用上的透明聚氯乙稀改善的紫外光安定性和耐天候性且不會損及所欲熱效能。

亦提出含有這些化合物之透明聚氯乙稀樹脂和他種透明的鹵化聚合物組合物。

相關之美國專利申請案第09/199,974號係於1998年11月25日提出申請。

英文發明摘要(發明之名稱：STABILIZERS FOR IMPROVED WEATHERABILITY OF CLEAR POLYVINYL CHLORIDE COMPOSITIONS)

Stabilizer compositions that useful for protecting clear polyvinyl chloride and other clear halogenated polymer compositions against discoloration and degradation caused by exposure to light and weathering in addition to heat comprising an organotin compound selected from the group consisting of organotin mercaptides, sulfides of organotin mercaptides, organotin sulfides, and/or organotin carboxylates, and a free phenyl salicylate compound. These stabilizers offer improved ultraviolet light stability and weatherability to clear polyvinyl chloride resins designed for weatherable applications without detracting from the desired thermal performance.

Clear polyvinyl chloride resin and other clear halogenated polymer compositions are also provided, containing these compounds.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

表  
訂  
線

## 五、發明說明(4)

羧酸酯和它們的混合物仍單獨用於欲用於耐天候應用上的透明鹵化的聚合物組合物上。因此，仍須更努力開發用於透明鹵化聚合物組合物(特別是商業上重要之設計用於戶外耐天候應用的透明剛性聚氯乙烯組合物)之更佳的安定劑，這樣的安定劑價格不高且除了熱安定性之外亦提供所欲耐天候和光安定性。

因此，本發明的主要目的是要提出安定劑組合物，其包含有機錫硫醇酯(包括其硫化物)、有機錫硫化物和/或有機錫羧酸酯和自由的水楊酸苯酯之增效組合，其不僅價格不高，同時令人意外地，除了提供透明聚氯乙烯和他種鹵化聚合物組合物熱安定性之外，亦提供光安定性和耐天候性。

發明概述

根據本發明，提出一種能夠安定透明鹵化聚合物組合物使其免受熱、光和天候損害的安定劑組合物，其包含合併列物種製得的產物：A) 有機錫化合物或選自有機錫硫醇酯、有機錫硫醇酯的硫化物、有機錫硫化物、有機錫羧酸酯的有機錫化合物之混合物及它們的混合物，如：有機錫硫醇酯/羧酸酯混合物，和B) 其量足以增強鹵化聚合物之安定性的自由水楊酸苯酯化合物。以其穩定的此透明聚合物組合物令人意外地除了耐熱性之外亦具有耐紫外光和天候性。

根據本發明的另一特點，亦提出透明聚合物組合物，其除了熱安定性之外亦具有經改良的光安定性和天候性，其包含透明的鹵化聚合物組合物及其量足以安定聚合物使其

## 五、發明說明 ( 19 )

實例2	2.2	4.7	9.8	9.9	10.0	9.6
實例3	8.7	14.6	18.7	20.8	21.1	20.9
實例4	7.7	11.9	16.7	17.3	18.7	18.8

前面的結果證實：1)單獨使用有機錫硫醇酯者為欠佳的天候安定劑；和2)其與水楊酸苯酯化合物併用於透明的聚氯乙烯組合物中時，有機錫硫醇酯之天候安定性則明顯地改良。

## 實例5至6

(實例5和6是比較例)

下列成份以所示量摻合在一起而形成兩種經著色的聚氯乙烯組合物，其中的一者僅以有機錫硫醇酯加以穩定，另一者以根據本發明的有機錫硫醇酯和水楊酸苯酯化合物加以穩定。

成份	phr	
	實例5	實例6
PVC樹脂(Geon 103-EP)	100	100
衝擊修飾劑(Rohm & Haas KM-330)	6.0	6.0
加工助劑(Rohm & Haas Acryloid K-120N)	1.5	1.5
二氧化矽顏料(Du Pont R-960)	1.0	1.0
硬脂酸鈣潤滑劑	1.8	1.8
石臘潤滑劑(XL-165)	1.0	1.0
氧化的聚乙烯潤滑劑(Allied AC-629A)	0.15	0.15
有機錫硫醇酯(Morton Advastab®TM-181)	1.2	1.2

## 六、申請專利範圍

1. 一種能夠安定透明的鹵化聚合物組合物使其防備因曝於熱、光和天候下而產生受損情況之組合物，其包含：

A) 有機錫化合物或有機錫化合物之混合物，其中有機錫化合物是選自一烷基錫參(烷基硫代烷酯)、二烷基錫雙(烷基硫代烷酯)和它們的混合物之有機錫硫醇酯的相關硫化物；和

B) 其量足以提供透明的鹵化聚合物組合物增效安定效果之自由的水楊酸苯酯化合物，

其中有機錫化合物(A)係以65重量%至98重量%之量存在，且自由的水楊酸苯酯化合物(B)係以2重量%至35重量%之量存在，以組份(A)+(B)之總重量為準。

2. 一種能夠安定透明的鹵化聚合物組合物使其防備因曝於熱、光和天候下而產生受損情況之組合物，其包含：

A) 有機錫化合物或有機錫化合物之混合物，其中有機錫化合物是選自一烷基錫參(鹵基烷基烷酯)、二烷基錫雙(鹵基烷基烷酯)和它們的混合物之有機錫硫醇酯的相關硫化物；和

B) 其量足以提供透明的鹵化聚合物組合物增效安定效果之自由的水楊酸苯酯化合物，

其中有機錫化合物(A)係以65重量%至98重量%之量存在，且自由的水楊酸苯酯化合物(B)係以2重量%至35重量%之量存在，以組份(A)+(B)之總重量為準。

3. 一種經安定以防備因熱、光和天候而受損之透明的鹵化聚合物組合物，該組合物能夠製得實質上透明的物件，

## 六、申請專利範圍

該組合物包含鹵化聚合物和其量足以安定該聚合物以防備因熱、光和天候而受損的安定劑組合物，此安定劑組合物包含：

A) 有機錫化合物或有機錫化合物之混合物，其中有機錫化合物是選自一烷基錫參(烷基硫代烷酯)、二烷基錫雙(烷基硫代烷酯)和它們的混合物之有機錫硫醇酯的相關硫化物；和

B) 其量足以提供透明的鹵化聚合物組合物增效安定效果之自由的水楊酸苯酯化合物，

其中有機錫化合物(A)係以65重量%至98重量%之量存在，且自由的水楊酸苯酯化合物(B)係以2重量%至35重量%之量存在，以組份(A)+(B)之總重量為準。

4. 一種經安定以防備因熱、光和天候而受損之透明的鹵化聚合物組合物，該組合物能夠製得實質上透明的物件，該組合物包含鹵化聚合物和其量足以安定該聚合物以防備因熱、光和天候而受損的安定劑組合物，此安定劑組合物包含：

A) 有機錫化合物或有機錫化合物之混合物，其中有機錫化合物是選自一烷基錫參(鹵基烷基烷酯)、二烷基錫雙(鹵基烷基烷酯)和它們的混合物之有機錫硫醇酯的相關硫化物；和

B) 其量足以提供透明的鹵化聚合物組合物增效安定效果之自由的水楊酸苯酯化合物，

其中有機錫化合物(A)係以65重量%至98重量%之量存

## 六、申請專利範圍

在，且自由的水楊酸苯酯化合物(B)係以2重量%至35重量%之量存在，以組份(A)+(B)之總重量為準。